

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2020.04.009

从湖南某冶炼厂铅渣中回收铅

郑德胜, 黄红军, 王 盼, 赖祥生

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要:为了实现绿色低碳回收铅冶炼渣中的铅,针对湖南某铅冶炼厂废渣进行工艺矿物学分析,提出了采用“磁选+浮选”联合选矿工艺流程,并对回收富集过程中的主要影响因素进行研究。试验结果表明:在磁选磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 含量占70%、磁场强度为4 000 kA/m、浮选磨矿细度为 $-45\ \mu\text{m}$ 含量占80%时,硫化钠用量1 000 g/t,丁基黄药用量150 g/t,松醇油用量30 g/t的条件下,经一段磁选和一粗二精二扫中矿返回”的闭路浮选联合工艺流程,使废渣铅品位从3.35%提高至16.53%、回收率达51.42%。可为固废处理行业从铅冶炼渣中回收铅提供参考。

关键词:铅冶炼渣;铅;浮选;磁选

中图分类号:TD952

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2020)04-043-06

Lead Recovery from Lead Residues of a Smelting Plant in Hunan Province

ZHENG Desheng, HUANG Hongjun, WANG Pan, LAI Xiangsheng

(School of Mineral Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to achieve green and low-carbon recovery of lead from lead smelting slag, the process mineralogy analysis of a lead smelter waste residue in Hunan Province was carried out, the combined beneficiation process of “magnetic separation + flotation” was proposed, and the main influencing factors in the recovery and enrichment process were studied. Results indicated that: under the condition of the grinding fineness of 70% passing $74\ \mu\text{m}$ for magnetic separation, the intensity of magnetic field is 4 000 kA/m, and the grinding fineness of $-45\ \mu\text{m}$ was 80% in flotation process, the amount of sodium sulfide was 1 000 g/t, the amount of butyl xanthate was 150 g/t, the amount of terpeneol was 30 g/t, by the closed circuit flotation flowsheet including one magnetic separation, “one roughing two cleaning and two scavenging, middling return”. The lead grade in the waste residue was increased from 3.35% to 16.53%, and the recovery rate was 51.42%. It can provide reference for the solid waste treatment industry to recover lead from lead smelting slag.

Key words: lead smelting slag; lead; flotation; magnetic separation

我国是铅生产和消费大国,铅产量和消费量连续多年位居世界第一^[1]。据国家统计局资料显示,我国规模以上铅冶炼企业约400家,分布在全国27个省(市),产生的含铅重金属废渣累计堆存量已过亿吨^[2]。长期大量露天堆置这些废渣严重威胁着土壤、地表水、地下水等周边环境安全,最终将直接或间接危害人类的生命健康^[3]。如何对这部分冶炼废渣进行综合回收利用已成为研究的热点,目前常用的回收处理方法主要为火法提取、湿法提取和选冶联合^[4-6]。但均不能克服能耗高、易造成二次污

染的缺点。为此,本文针对湖南某铅冶炼厂废渣,从选矿的角度出发,研究采用“磁选+浮选”联合工艺,以期求得一种绿色低碳的铅冶炼渣中铅的回收利用方法。

1 铅冶炼渣工艺矿物学性质分析

试验铅冶炼渣为湖南某铅冶炼厂采用烧结焙烧—鼓风炉熔炼的火法冶金工艺提炼铅后的炉渣,外观呈黑灰色,团块疏松状和熔融状,质地较致密、坚硬。综合采用XRF、扫描电镜、XRD等对试样进

收稿日期:2019-11-18

作者简介:郑德胜(1994—),男,四川都江堰人,硕士研究生,主要从事有色金属矿选矿工艺研发工作。E-mail:zhengdeshengsw@163.com

通信作者:黄红军(1980—),男,湖南永州人,博士,副教授,主要从事有色金属矿选矿、二次资源综合利用研究。E-mail:peacehj@126.com

行工艺矿物学分析,试样 XRF 荧光分析结果如表 1 所示,试样中铅物相分析结果如表 2 所示,试样 XRD 衍射图谱见图 1,废渣中含铅矿物的赋存状态见图 2。

表 1 铅冶炼渣化学组成分析结果

Table 1 Result of chemical composition analysis of the lead smelting slag /%									
成分	Fe	O	Si	S	Ca	Zn	Pb	Al	其他
含量	29.86	21.17	9.83	9.49	9.05	7.75	3.35	3.29	6.23

表 2 铅冶炼渣铅物相组成分析结果

Table 2 Analysis results of Pb phase /%		
相别	含量	分布率
硫酸铅	0.37	11.14
金属铅	1.31	39.46
氧化铅	0.43	12.95
硫化铅	0.77	23.19
铅铁矾等	0.44	13.26
总铅	3.32	100.0

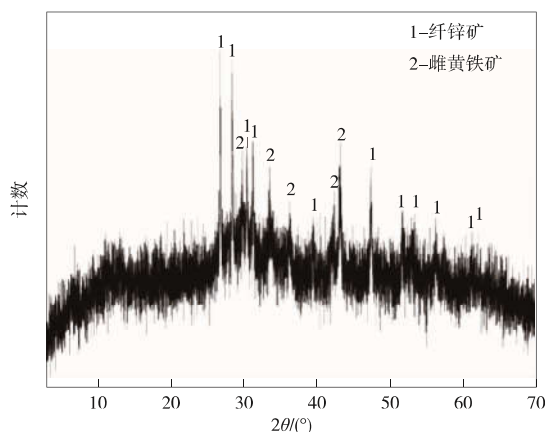


图 1 铅冶炼渣样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the lead smelting slag samples

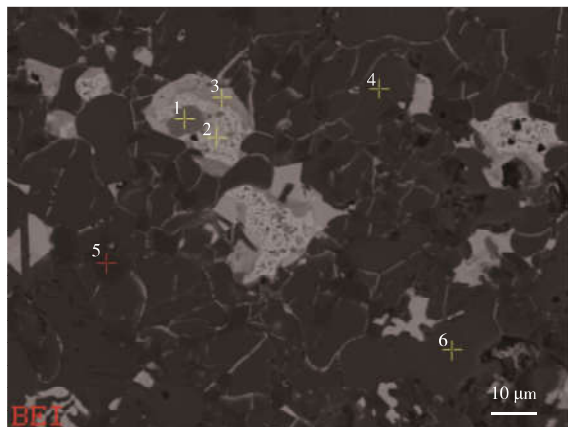


图 2 铅冶炼渣样品扫描电子显微镜图

Fig. 2 Scanning electron micrograph of lead smelting slag sample

由表 1 表 2 可知,铅冶炼渣试样中铅元素含量仅为 3.35%,而铁元素含量最高为 29.86%;铅的物相分析结果表明铅主要赋存在金属铅和硫化铅中,分别占 39.46%和 23.19%。由图 1 渣样的 X 射线衍射图谱可知,铅冶炼渣中比较明显的矿物为纤锌矿和雌黄铁矿,很大一部分以非晶态形式存在。分析图 2 铅冶炼渣样品的扫描电镜图可知,铅冶炼渣中的含铅矿物粒度范围大都小于 25 μm,分布在脉石矿物中,属于难选冶炼渣。结合化学成分分析显示铁元素含量较高,由此推测铁元素和铅元素很可能共生在一起。

2 研究方法

2.1 试验试剂及设备

药剂包括捕收剂丁基黄药,丁铵黑药,乙硫氮, Z-200;硫化钠,硫酸锌,起泡剂松醇油。所用设备主要有 XMQ-67 锥形球磨机,间歇式高梯度湿式磁选机, XFD 浮选机, ZGP-260 多用真空过滤机, DZF-6050 真空干燥箱,标准筛 74、45 μm 等。

2.2 试验方法

从上述分析可知铅冶炼渣中的含铅矿物粒度范围大都小于 25 μm,分布在脉石矿物中,属于难选冶炼渣并且铅冶炼渣中铁元素含量高,考虑到铁和铅元素可能共生在一起,因此决定采取磁选法预先富集,并优化磁选的磨矿粒度和磁场强度。然后对磁选富集的精矿进行浮选优化实验回收其中的铅;先将磁精矿再磨,使含铅矿物达到充分单体解离,通过磨矿细度试验确定最优磨矿细度;接着在最优磨矿细度的基础上探究硫化钠用量,捕收剂种类,捕收剂用量的优化实验并在各变量最优的条件下,比较开路 and 闭路的回收效果,确定最终试验工艺流程。

3 结果及讨论

3.1 磁选条件试验

3.1.1 磁选磨矿细度试验

铅冶炼渣磁选试验是根据铅冶炼渣中部分矿物含有磁性,通过它们之间磁性差异,利用磁选设备对铅冶炼渣进行分选。在磁场磁感应强度为 4 000 kA/m 条件下,采用 XMQ-67 锥形球磨机进行球磨,并控制不同的磨矿细度(—74 μm 含量)的比例。探究不同比例下,磁选精矿中铅的品位和回收率。试验结果见图 3。

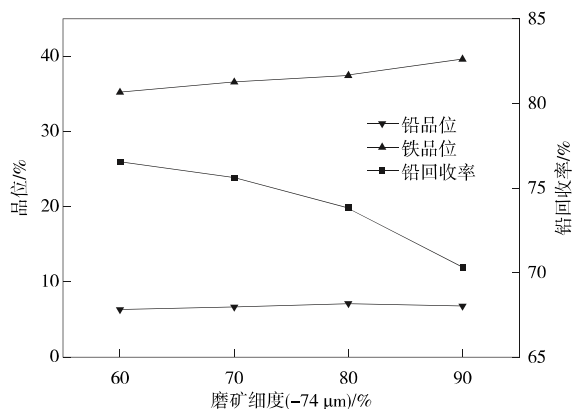


图3 磁选磨矿细度对粗精矿指标的影响

Fig. 3 Influence of magnetic grind fineness on rough concentrate index

由试验结果可知,随着磨矿细度的增加,磁精矿中铅品位和铁品位均逐渐升高,铅回收率呈现下降趋势。表明磁选对铅有一定的富集作用,含铅矿物与磁性矿物共生在一起,通过磁选进行预先富集是有效的。综合考虑,确定最佳磁选磨矿细度为 $-74\ \mu\text{m}$ 含量占70%。

3.1.2 磁场强度试验

磁选磨矿粒度为 $-74\ \mu\text{m}$ 占70%时,采用间歇式高梯度湿式磁选机作为磁选设备,研究不同磁场强度对磁选精矿中铅的品位和回收率的影响,试验结果如图4所示。

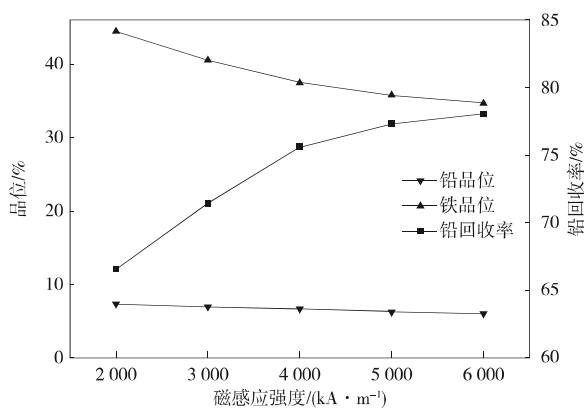


图4 磁场强度对粗精矿指标的影响

Fig. 4 The influence of magnetic field intensity on rough concentrate index

由图4可知,随着磁场磁感应强度的增加,磁精矿的铅品位和铁品位均逐渐下降,铁的品位下降的较多,但铅的品位只是小幅度下降,铅回收率呈现明显上升趋势,但4000 kA/m以后铅品位变化不明显。综合经济性和合理性考虑,确定最佳磁场强度为4000 kA/m。此时铅品位为6.67%,回收率为75.61%。

3.2 浮选条件试验

3.2.1 浮选磨矿细度试验

由铅冶炼渣的工艺矿物学性质可知,含铅矿物粒度非常细,因此必须将磁精矿再磨,使含铅矿物充分解离,以达到利用浮选工艺回收铅的要求,但如果磨矿时间过长则会造成矿物泥化,增大浮选药剂的用量,影响浮选效果,所以通过磨矿细度试验确定最优磨矿细度十分必要。

取磁选精矿为250 g,在硫化钠用量为800 g/t、捕收剂丁基黄药用量为100 g/t、松醇油为30 g/t的条件下,进行铅冶炼渣磁精矿磨矿细度($-45\ \mu\text{m}$ 含量)优化试验,磨矿细度试验结果见图5。

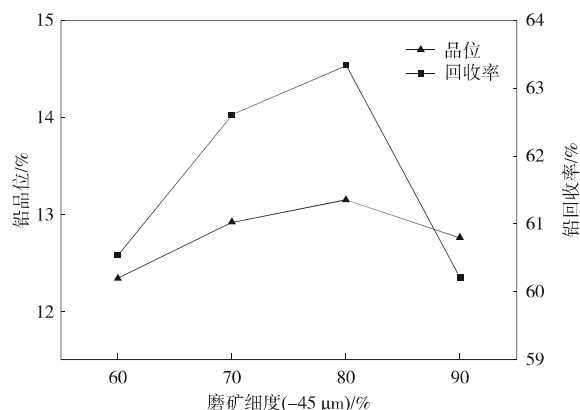


图5 浮选磨矿细度对粗精矿指标的影响

Fig. 5 Influence of flotation grind fineness on rough concentrate index

由图5可以明显看出,随着浮选磨矿细度的提高,粗精矿铅品位和铅回收率均表现为先升后降,只是铅的回收率受到细度的影响波动得更加明显。当磨矿细度为 $-45\ \mu\text{m}$ 占80%时,粗精矿铅品位和回收率均达到最高。综合考虑,确定最佳浮选磨矿细度为 $-45\ \mu\text{m}$ 占80%。

3.2.2 硫化钠用量试验

选矿浮选中回收含铅矿物常用的方法是硫化法,就是先用硫化钠或硫氢化钠将矿物表面硫化后,再用长碳链的黄药类捕收剂进行浮选,是已在实际生产中得到证实的有较好回收效果的方法。

现取铅冶炼渣磁选精矿250 g,在磨矿细度 $-45\ \mu\text{m}$ 粒级占80%、捕收剂丁基黄药用量为100 g/t、松醇油为30 g/t的条件下,进行硫化钠用量的优化试验,试验结果见图6。

由图6可知,在一定的用量内随着硫化钠用量的增大,精矿铅品位和铅的回收率均增加,但当硫化钠用量超过1000 g/t时,铅的回收率和品位均下降,说明硫化钠开始起抑制作用,对浮选产生不利影

响。综合考虑,确定最佳磁选精矿浮选硫化钠用量为 1 000 g/t。

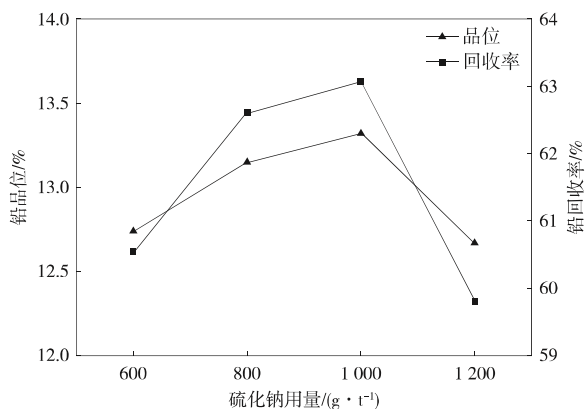


图6 硫化钠用量对粗精矿指标的影响

Fig. 6 Influence of sodium sulfide dosage on rough concentrate index

3.2.3 捕收剂种类试验

浮选捕收剂能够改善矿物表面的疏水性,使矿物能够粘附于气泡,捕收剂的种类因不同的矿物种类而彼此差异大,因此找到合适的捕收剂种类十分重要,对最终的试验指标有重要的意义,捕收含铅矿物常用的药剂为丁基黄药、乙硫氮、Z-200、丁铵黑药等。

现取磁选精矿为 250 g,在磨矿细度为 $-45\mu\text{m}$ 含 80%、硫化钠用量为 1 000 g/t、捕收剂用量为 100 g/t、松醇油为 30 g/t 的条件下,进行捕收剂种类优化试验,磨矿细度试验结果见图 7。

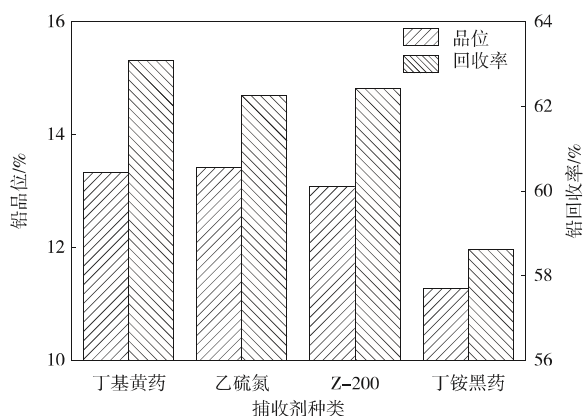


图7 捕收剂种类对精矿指标的影响

Fig. 7 Influence of collector types on rough concentrate index

由 7 可知,精矿品位结果为乙硫氮>丁基黄药>Z-200>丁铵黑药,铅回收率结果为丁基黄药>Z-200>乙硫氮>丁铵黑药,使用丁铵黑药泡沫过多,选择性不强,综合考虑,确定采用丁基黄药用于粗选来回收铅,乙硫氮用于精选来提高精矿铅品位。

3.2.4 捕收剂用量试验

捕收剂用量的多与少很大程度上影响精矿铅品位和铅的回收率。一般情况下,适量的捕收剂可以提高精矿的指标,而用量过高或过低都会对浮选造成一定不利影响。取磁选精矿为 250 g,在磨矿细度为 $-45\mu\text{m}$ 含 80%、硫化钠用量为 1 000 g/t、松醇油为 30 g/t 的条件下,进行捕收剂丁基黄药的用量优化试验,捕收剂用量优化试验结果见图 8。

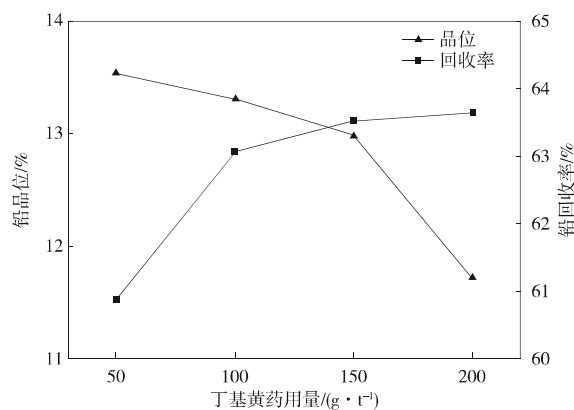


图8 捕收剂用量对精矿指标的影响

Fig. 8 Influence of collector dosage on rough concentrate index

由图 8 可知,随着捕收剂丁基黄药用量的增加,铅回收率呈现为升高趋势,但到 150 g/t 时趋于稳定,精矿铅品位先变化不大但此后下降趋势明显,综合考虑,确定捕收剂丁基黄药的最佳用量为 150 g/t。

3.2.5 磁选精矿的开路试验

根据条件试验结果确定最优参数和药剂制度,按图 9 所示流程进行磁选精矿的全流程开路试验,开路试验结果见表 3。

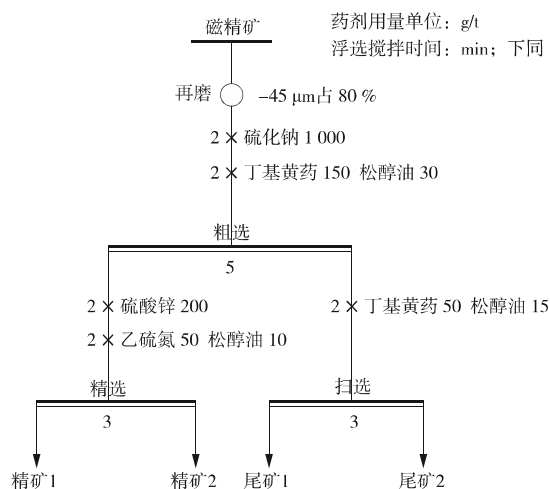


图9 浮选开路试验流程

Fig. 9 Flowsheet of flotation comprehensive conditions open-circuit process test

表 3 浮选开路流程试验结果
Table 3 Results of flotation comprehensive conditions open-circuit process test /%

产品	产率	铅品位	铅回收率
精矿 1	10.88	15.42	25.16
精矿 2	21.77	11.76	38.39
尾矿 1	22.44	4.59	15.44
尾矿 2	44.91	3.12	21.01
磁精矿	100.0	6.67	100.0

由表 3 可知,精选过程后铅较磁选精矿有较大的富集,尤其精矿 1 中铅的品位达到 15.42%,但同时扫选尾矿中含铅还有 3.12%,因此需增加扫选次数,同时使中矿或者尾矿返回来减少铅损失,以达到更好的回收效果。

3.2.6 铅冶炼渣中铅的回收利用全流程试验

在磁选条件试验和浮选开路试验结果的基础上,按图 10 所示流程进行了全流程闭路试验,试验结果见表 4。

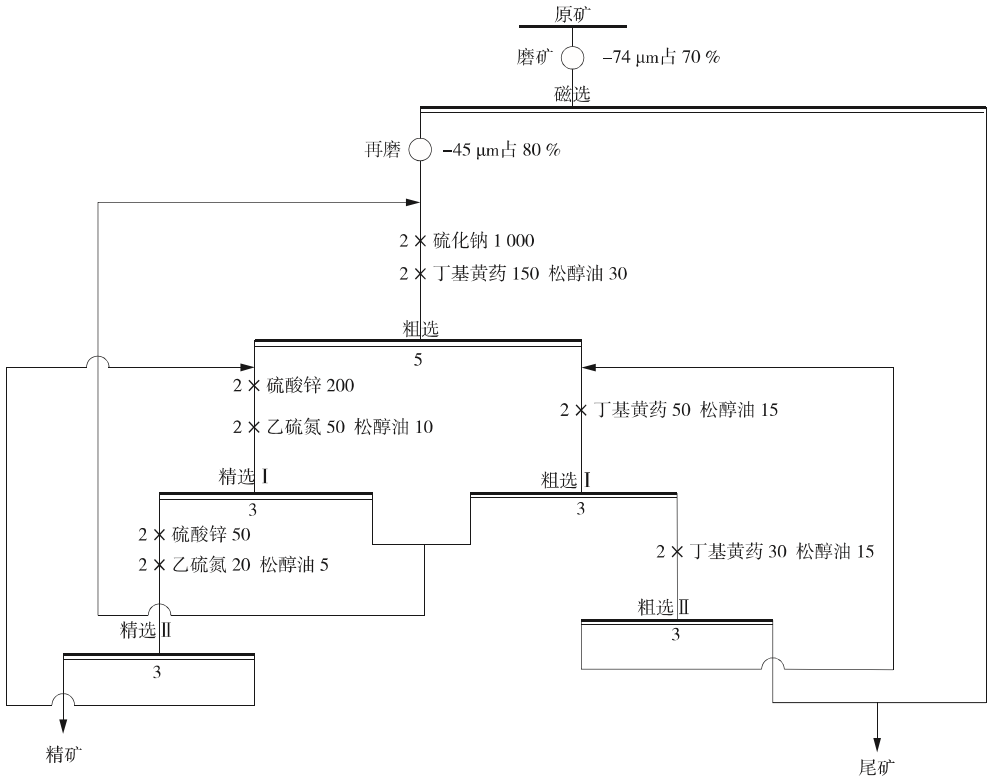


图 10 浮选闭路试验流程

Fig. 10 Flowsheet of flotation comprehensive conditions closed-circuit process test

表 4 浮选闭路试验结果
Table 4 Results of flotation comprehensive conditions closed-circuit process test /%

产品	产率	铅品位	铅回收率
精矿	10.65	16.53	51.42
尾矿	89.35	1.86	48.58
原矿	100.0	3.42	100.0

由表 4 可知,通过对各参数和变量进行优化试验后采取“磁选+浮选”闭路流程试验,经过“一段磁选”和“一粗二精二扫中矿返回”可获得铅品位为 16.53%、铅回收率为 51.42%的铅精矿产品。

4 结论

针对铅冶炼渣的特性,为了实现清洁高效对其

中铅或者其他金属的综合回收,选矿方法之间的联合使用必将成为提高铅冶炼渣资源利用率的一个重要研究方向。本文中以湖南某铅冶炼厂火法冶炼产生的冶炼渣为研究对象,从铅冶炼渣的工艺矿物学性质分析入手,确定以磁选+浮选工艺的研究开发,对含铅冶炼渣浮选试验各参数进行优化探讨,形成结论如下:

1)原铅冶炼渣中铅元素含量为 3.348%,铁元素含量也比较高。铅冶炼渣中铅物相主要是金属铅和硫化铅,其次以硫酸铅、氧化铅等物相存在。铅冶炼渣中的含铅矿物粒度大都小于 25 μm,分布在脉石矿物中,属于难选冶炼渣。铅冶炼渣物相比较明显的矿物为纤锌矿和雌黄铁矿,很大一部分以非晶态形式存在。

2)磁选对铅有一定的富集作用,表明含铅矿物与含有磁性的矿物共生在一起,可以通过磁选进行预先富集。优化磁选条件,确定在磁选磨矿细度为 $-74\ \mu\text{m}$ 含量占70%、磁选的磁场强度为4 000 kA/m时可获得铅品位为6.67%、产率为37.80%、铅回收率为75.61%的磁精矿。

3)对浮选中的参数进行优化试验,最终确定在浮选磨矿细度为 $-45\ \mu\text{m}$ 含量占80%时,硫化钠用量1 000 g/t,丁基黄药用量150 g/t,松醇油用量30 g/t的条件下,经“一段磁选”和“一粗二精二扫中矿返回”的闭路浮选联合工艺流程,使废渣中铅品位从3.35%提高至16.53%,获得回收率达51.42%的铅精矿。可为固废处理行业从铅冶炼渣中回收金属铅提供参考。

参考文献

- [1] 李飒,张希柱,李时蓓.我国铅锌冶炼行业环境问题探讨[J].环境保护,2013,41(7):53-54.
LI Sa, ZHANG Xizhu, LI Shibei. Discussion on environmental problems of lead and zinc smelting industry in China[J]. Environmental Protection, 2013, 41(7):53-54.
- [2] 易坚,杨晓松.铅锌冶炼行业产排污系数核算方法及应用[J].有色金属,2008,60(3):124-128.
YI Jian, YANG Xiaosong. Coefficients calculation and

application of pollutants producing and emitting in lead and zinc smelting industry [J]. Nonferrous Metals, 2008,60(3):124-128.

- [3] 赵金艳,王金生,郑骥.有色金属冶炼废渣有价金属湿法回收技术及现状[J].矿产综合利用,2012(4):7-12.
ZHAO Jinyan, WANG Jinsheng, ZHENG Ji. Technology and current situation of hydrometallurgical recovery valuable metal from nonferrous metallurgical waste slag [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2012(4):7-12.
- [4] 顾立民,付一鸣,杜纯印,等.含铅烟灰的处理方法[P].CN1210896,1999-03-17.
GU Limin, FU Yiming, DU Chunyin, et al. Treatment method of leaded soot[P]. CN1210896, 1999-03-17.
- [5] 王明玉,刘晓华,隋智通.冶金废渣的综合利用技术[J].矿产综合利用,2003(3):28-32.
WANG Mingyu, LIU Xiaohua, SUI Zhitong. The comprehensive utilization of smelting slag [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2003(3):28-32.
- [6] 张平.湿法炼锌浸出渣中回收银的影响因素综述[J].有色金属科学与工程,2011,2(4):26-27,52.
ZHANG Ping. Review on factors affecting silver recovery out of zinc leaching slag [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2(4):26-27, 52.

(上接第42页)

参考文献

- [1] 李淑菲,李强.微细粒白钨矿浮选研究现状[J].有色冶金节能,2019,35(3):12-15,28.
LI Shufei, LI Qiang. Research status on flotation of micro-grained scheelite [J]. Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy, 2019, 35(3):12-15, 28.
- [2] 韦华祖,郭玉武.湖南某碳酸岩型白钨矿选矿工艺研究[J].有色金属(选矿部分),2018(3):52-56.
WEI Huazu, GUO Yuwu. Flotation technology in a carbonate-type scheelite ore from Hunan [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(3):52-56.
- [3] 罗良飞,胡宜斌,刘铭,等.甘肃某难选含碳酸盐矿物白钨矿选矿工艺改进研究[J].矿产保护与利用,2019,39(4):121-124,130.
LUO Liangfei, HU Yibin, LIU Ming, et al. The improvement research on dressing process of refractory scheelite ore containing carbonate minerals in Gansu [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4):121-124, 130.
- [4] 李天光,邱显扬,周晓彤.白钨矿浮选药剂研究现状[J].材料研究与应用,2018,12(1):8-12.
LI Tianguang, QIU Xianyang, ZHOU Xiaotong. Research status of scheelite flotation reagents [J]. Materials Research and Application, 2018, 12(1):8-12.
- [5] 于洋,孙传尧,王中明,等.脉石矿物类型对白钨矿精选工艺的影响[J].有色金属(选矿部分),2016(1):47-51.
YU Yang, SUN Chuanyao, WANG Zhongming, et al. The influence of different gangue mineral types on scheelite cleaning separation [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2016(1):47-51.
- [6] 冯博,王鹏程,王金庆.油酸钠在微细粒白钨矿浮选中的作用[J].有色金属工程,2015,5(4):44-48.
FENG Bo, WANG Pengcheng, WANG Jinqing. Functions of sodium oleate in fine grain scheelite flotation [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2015, 5(4):44-48.