

氯化铅渣中铜、银和铅的分步浸出回收

赵祝鹏, 张善辉, 崔家友, 张 腾, 侯绍彬
(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109)

摘要: 采用分步浸出工艺回收铋精炼过程中产生的氯化铅渣中的铜、银和铅, 先在低酸条件下浸出铜, 与铅银分离, 然后通过氨浸分银的方式实现铅与银的分离, 用优化方案进行了流程试验。结果表明, 在铜浸出阶段, 控制反应初始 pH 为 3, 加入量为理论耗量 1.1 倍的硫酸钠, 液固比为 5:1, 75 °C 浸出 1.5 h, 氯化铅渣浸出渣中铜含量降至 0.1%, 浸出液中银含量不超过 2 mg/L; 在银浸出阶段, 控制氨水浓度为 7%, 50 °C 浸出 1.5 h, 浸出渣中银含量降低至 100 g/t; 流程试验结果表明工艺具有良好的综合回收效果。

关键词: 氯化铅渣; 浸出分离; 铜; 硫酸钠; 银; 氨水

中图分类号: TF811; TF812; TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)02-0069-06

Stepwise leaching and recovery of copper, silver and lead from lead chloride slag

ZHAO Zhupeng, ZHANG Shanhui, CUI Jiayou, ZHANG Teng, HOU Shaobin
(Shandong Humon Smelting Co. Ltd., Yantai 264109, Shandong, China)

Abstract: A step-by-step leaching process was used to recover copper, silver and lead from the lead chloride slag generated during the bismuth refining process. Copper was first leached under low acid conditions and separated from lead and silver. Then, the separation of lead and silver was achieved through ammonia leaching. Process experiments were conducted using an optimized scheme. The results showed that in the copper leaching stage, by controlling the initial reaction at pH of 3 and liquid-solid ratio of 5:1, adding 1.1 times sodium sulfate, and leaching at 75 °C for 1.5 hours, the copper content in the leaching residue of lead chloride slag could be decreased to 0.1%, and the silver content in the reaction solution was not more than 2 mg/L. In the silver leaching stage, by controlling the ammonia concentration at 7%, and leaching at 50 °C for 1.5 hours, the silver content in the leaching could decreased to 100 g/t. The process test indicates that a good comprehensive recovery outcome can be realized by this technique.

Key words: lead chloride slag; leaching and separation; copper; sodium sulphate; silver; ammonia water

氯化铅渣是一种绿色无气味的块状渣^[1-2], 是精铋生产过程中的中间产物, 具体为精铋生产过程中通入氯气除铅工艺产生。氯化铅渣中含铅约为 60%~70%, 还含有铜及银等有价金属, 如何将氯化铅渣中的有价金属有效分开回收, 是当前亟需解决的课题。目前氯化铅渣的处理方法主要分为湿法工艺^[3-9]和火法工艺^[10], 湿法工艺研究比较多, 主要是通过加入碱或碱性碳酸盐实现氯根的脱除, 如湖南宇腾有色金属股份有限公司提出“一种氯化铅渣脱

氯工艺的研究”^[11], 采用氢氧化钠进行转化实现氯根分离; 沈阳有色金属研究院王德全等^[12]提出“一种固体氯化铅转化成氧化铅的方法”采用氧化钙实现氯化铅渣转化为氧化铅。有学者^[13-16]研究使用硝酸和氯化钙来实现氯化铅渣有价金属分离。上述湿法工艺虽然采用不同方法实现了氯化铅中氯根分离, 但工业应用实践的案例较少。火法工艺主要是利用反应炉实现氯化铅渣中铅等有价金属的回收, 如邓元久等人^[17]提出的“一种利用氯化铅渣回收含

收稿日期: 2022-06-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902002)

第一作者: 赵祝鹏, 男, 硕士, 工程师; 研究方向: 稀贵金属综合回收; E-mail: zhaozhupeng607@126.com

银物料中银的方法”，火法工艺虽然回收周期缩短，但是氯化铅中氯根会对炉体有腐蚀，目前应用较少。

针对以上氯化铅渣处理工艺的不足，本研究提出湿法分步回收氯化铅渣中有价金属工艺，以弱酸性硫酸钠先浸出分铜、再通过氨浸法分银，实现氯化铅渣中铜、铅、银的分离回收，在条件试验的基础上进行流程试验，对工艺中关键指标进行优化。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

实验所用原料为恒邦冶炼厂精铋生产中产生的氯化铅渣，该铅渣溶于水后 pH=6，各元素含量见表 1。

表 1 氯化铅渣各元素含量

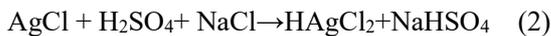
元素	Au*	Ag	Cu	Sb	Pb	Bi	As
含量	7.3	1.99	5.63	0.94	60.84	0.80	0.11

*注：Au 的单位为 g/t。

主要使用的试剂包括硫酸钠、硫酸(98%)、氨水(25%)等，均为工业级试剂。

1.2 反应原理及工艺流程

氯化铅渣中含有氯化铅、氯化铜及氯化银，采用加入硫酸钠与调节 pH 相结合的方式处理氯化铅渣。铜以氯化铜的形式溶解在溶液中，实现铜与铅、银的分离；利用硫酸根与铅离子结合产生硫酸铅沉淀，避免后续氨浸分银时铅离子对氨水的消耗；在高 pH(低酸度)下，银离子溶解度较小，避免银分散到浸出液中。沉淀中的银通过氨浸溶解实现与铅的分离，铅、金、铋、锑等元素富集到分银渣中，转到铅系统处理进一步回收有价元素；反应原理如式(1~3)，工艺流程如图 1 所示。



1.3 实验方法

1) 制样。称取氯化铅渣样品 25 kg，先破碎至小块，然后使用球磨机对其湿磨，控制球磨后氯化铅渣样品的粒度-74 μm 占 90%，然后对符合要求的渣样低温烘干，封存。

2) 浸出分铜。每次试验称取 400 g 氯化铅渣样品若干份，置于 3 L 烧杯中，加入自来水控制反应液固比，滴加硫酸调整控制反应的初始 pH 值，加

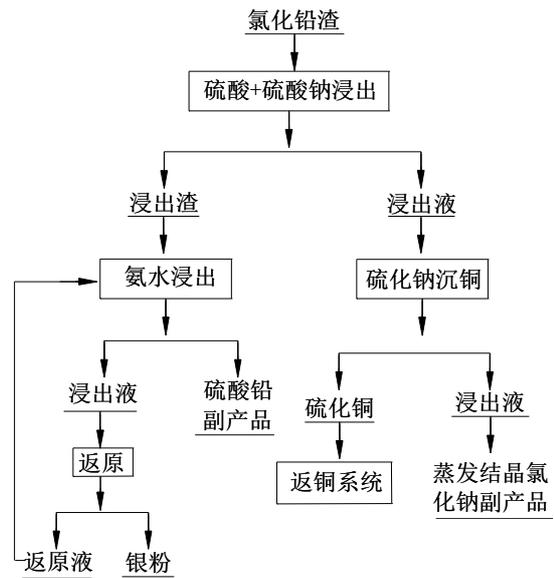


图 1 氯化铅渣处理流程

Fig.1 The process flow-sheet for lead chloride slag

入一定量硫酸钠，恒温水浴锅控制反应温度，启动搅拌浸出至一定时间后，将物料真空过滤，浸出渣经洗涤、烘干，用原子吸收光谱法测定浸出渣中铜、铅含量及浸出液中银含量。

3) 氨浸分银。在最佳浸出分铜条件下处理 15 kg 氯化铅渣，得到的浸出渣烘干测定水分，每次分取 400 g 干样进行氨浸试验。改变液固比、氨水浓度、反应温度、反应时间，浸出结束后真空过滤，浸出渣经洗涤、烘干，用原子吸收光谱法测定浸出渣中银含量。

2 结果与讨论

2.1 铜浸出的影响因素

2.1.1 初始 pH 值

称取氯化铅渣样品 400 g 共 6 份，分别加入到 3 L 烧杯中，加自来水液固比为 5:1，设定浸出温度 75 °C，硫酸钠加入量为铅含量理论反应需用量的 1.1 倍，搅拌反应时间为 1.5 h。滴加硫酸，控制反应的初始 pH 为 1~6，考察初始 pH 对浸出渣中铜含量及浸出液中银含量的影响，结果如图 2 所示。氯化铅渣中含有氯化铅、氯化铜、氯化银等成分。在酸性条件下，氯化铜可以溶解在水中，同时也会有少量氯化铅、氯化银等成分进入溶液。为实现氯化铅渣中铜的分离，通过控制酸度尽量降低浸出液中铅和银的含量。

由图 2 可以看出，随着 pH 的降低，浸出渣中铜含量下降，而浸出液中银离子含量上升。根据式 (2)，在酸性条件下，氯化铅渣中的氯化银与游离的氯离子结合成银络离子，从而增大了氯化银离子的溶解度。在 pH 为 3 时，浸出渣中铜含量为 0.1% 以下，继续降低 pH 值，浸出渣中铜含量变化不大；溶液中银含量在 pH 为 3 时为 1.8 mg/L，此后随银含量 pH 升高无明显变化。因此氯化铅渣酸性浸出最优 pH 为 3，在此条件下兼顾了氯化铅渣中铜的浸出，并避免了银的浸出。

2.1.2 硫酸钠加入量

固定 pH 值为 3，其余条件与 2.1.1 相同，称取 6 份样品，硫酸钠加入量为氯化铅渣中铅含量理论反应系数的 0.8~1.3 倍，考察硫酸钠的加入量对浸出渣中铅含量的影响，结果如图 3 所示。

加入硫酸钠的目的是在酸性条件下，硫酸根离子与溶解的铅离子化合生成硫酸铅沉淀，使铅留在渣中，同时生成的硫酸铅可以减少在后续氨浸分银过程中对氨水的消耗。由图 3 可以看出，随着硫酸钠加入量的增加，浸出渣中铅含量逐渐降低；当硫酸钠加入量为理论用量的 1.1 倍时，渣浸出渣含铅量降至 65.5%；继续增加硫酸钠加入量，铅含量变化不大。说明在硫酸钠加入量为理论加入量的 1.1 倍时，氯化铅渣中氯化铅转化完全，硫酸钠最佳加入量为铅理论消耗量的 1.1 倍。

2.1.3 反应温度

固定 pH 值为 3，其余条件与 2.1.1 相同，称取 7 份样品，温度分别为 60、65、70、75、80、85、90 °C 进行铜浸出试验，考察反应温度对浸出渣中铜含量的影响，结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出，随着温度升高，浸出渣中铜含量下降较为明显，这主要是温度能增强反应过程中离子的反应活性及影响浸出元素的溶解度，进而影响反应的效果。在 75 °C 时，铜含量低于 0.1%；继续提高温度，浸出渣中铜含量变化较小。故浸出温度以 75 °C 为宜。

2.1.4 反应时间

固定 pH 值为 3，其余条件与 2.1.1 相同，称取 6 份样品，时间控制为 0.5~3 h，考察时间对浸出渣中铜含量的影响，结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出，在 0.5~3 h 内，浸出渣中铜含量随着时间延长而下降，在 1.5 h 时，铜含量低至约 0.1%，随着时间延长，浸出渣中铜含量出现略微波动几近趋于稳定。最佳反应时间以 1.5 h 为宜。

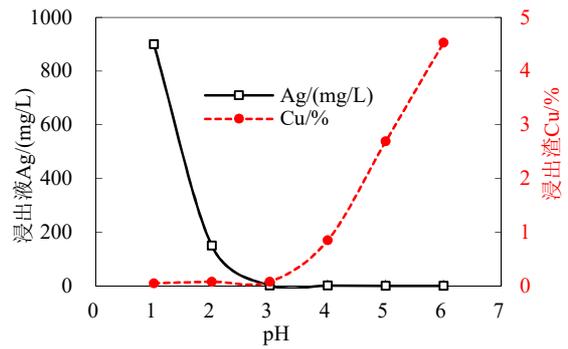


图 2 pH 对浸出渣中铜含量及浸出液中银含量的影响
Fig.2 Effect of pH on copper content in leaching residue and silver content in leaching solution

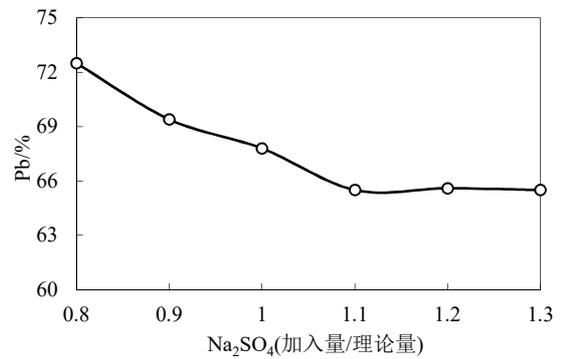


图 3 硫酸钠加入量对浸出渣中铅含量的影响
Fig.3 Effect of sodium sulfate addition on lead content in leaching residue

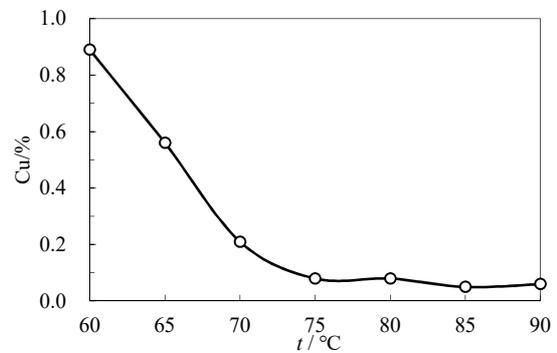


图 4 温度对浸出渣中铜含量的影响
Fig.4 Effect of temperature on copper content in leaching residue

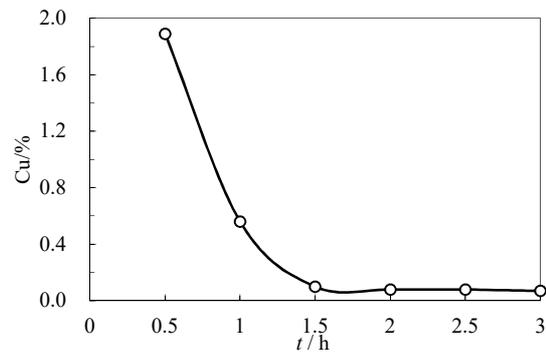


图 5 时间对浸出渣中铜含量的影响
Fig.5 Effect of time on copper content in leaching residue

2.1.5 液固比

固定初始 pH 值为 3, 其余条件与 2.1.1 相同, 称取 6 份样品, 分别控制反应液/固比(L/S)为 2、3、4、5、6、7, 考察液固比对氯化铅渣浸出渣中铜含量的影响, 结果如图 6 所示。液固比主要通过影响反应过程中离子扩散。从图 6 可以看出, 不同的液固比对浸出渣中铜含量影响明显, 液固比由 2:1 到 7:1 时, 浸出渣中铜含量由 1.95% 下降到 0.08%, 当液固比为 5:1 时, 渣中铜含量降至 0.1%, 继续增加液固比, 铜含量趋于稳定, 较高液固比还会影响反应过程中的搅拌效果, 将导致后续废液量增加, 增加废水处理成本, 综合考虑, 最佳反应液固比以 5:1 为宜。

基于上述条件试验得到的铜浸出最佳实验条件为: 调整反应初始 pH 为 3, 液固比为 5:1, 设定浸出温度 75 °C, 硫酸钠加入量为铅含量理论反应需用量的 1.1 倍, 搅拌反应时间为 1.5 h, 氯化铅渣中铜的含量可降至 0.08%, 铅的含量稳定在 65.5%。

2.2 浸出渣中银的氨浸分离

2.2.1 氨水浓度对浸出渣中银含量的影响

称取脱铜氯化铅渣样品 400 g 共 6 份, 分别加入到 3 L 烧杯中, 加入不同浓度的氨水, 加入自来水, 控制反应液固比 5:1, 开启搅拌, 温度控制为 50 °C, 时间控制为 1.5 h, 考察氨水浓度对浸出渣中银含量的影响, 结果如图 7 所示。利用氨水与浸出渣中氯化银结合为银氨络离子, 以实现氯化银从浸出渣中进入液相, 实现银与铅的分离。由图 7 可以看出, 随着溶液中氨水浓度增加, 浸出渣中银含量先呈现明显的下降趋势, 后逐步趋于稳定; 在溶液氨水浓度为 7% 时, 氨浸之后渣中银含量降至到 100 g/t 以下; 继续增大氨水浓度, 浸出渣中银含量未出现明显变化。因此浸出渣氨浸最优氨水浓度为 7%。

2.2.2 温度对浸出渣中银含量的影响

固定氨水浓度为 7%, 其余条件与 2.2.1 相同, 称取 6 份样品, 控制反应温度为 20~70 °C, 考察温度对浸出渣中银含量的影响, 结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 随着反应温度升高, 浸出渣中银含量出现先下降后上升的情况, 分析原因为在温度较高时, 浸出液中的氨水由于受热分解, 导致在浸出过程中氨水浓度降低影响了氨浸分银效果。在温度为 50 °C 时, 浸出渣中银含量为 100 g/t 左右, 达到了预期浸出的效果, 综合考虑, 氨浸分银最佳反应温度以 50 °C 为宜。

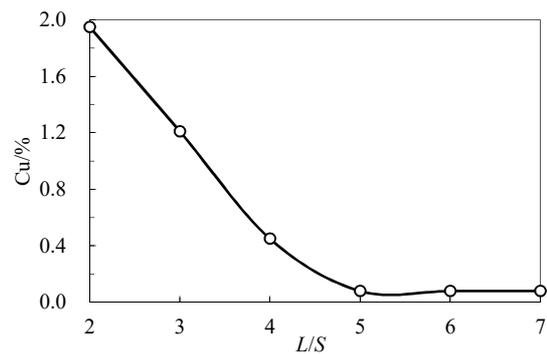


图 6 液固比对浸出渣中铜含量的影响

Fig.6 Effect of liquid-solid ratio on copper content in leaching residue

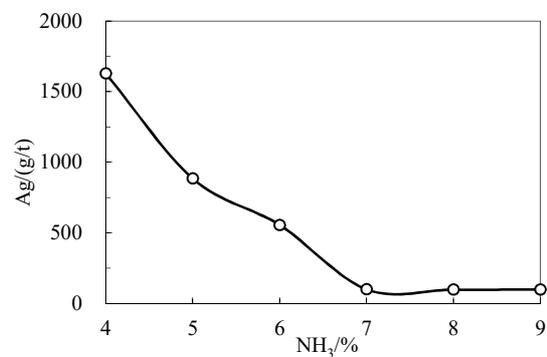


图 7 氨水浓度对浸出渣中银含量的影响

Fig.7 Effect of ammonia concentration on silver content in leaching residue

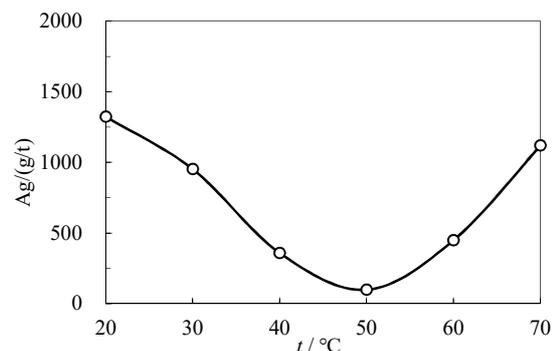


图 8 反应温度对浸出渣中银含量的影响

Fig.8 Effect of reaction temperature on silver content in leaching residue

2.2.3 浸出时间对浸出渣中银含量的影响

固定氨水浓度为 7%, 其余条件与 2.2.1 相同, 称取 6 份样品, 时间控制为 0.5~3 h, 考察浸出时间对浸出渣中银含量的影响, 结果如图 9 所示。

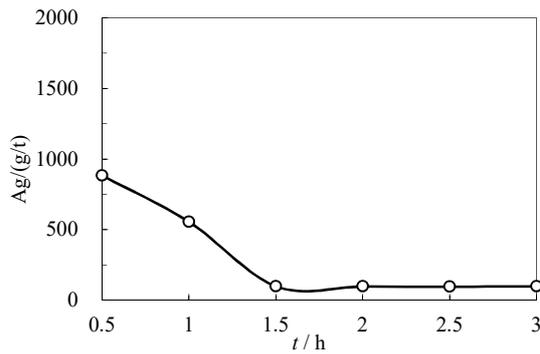


图 9 反应时间对浸出渣中银含量的影响

Fig.9 Effect of reaction time on silver content in leaching residue

从图 9 可以看出，在 0.5~3.0 h 范围内，浸出渣中银含量呈下降趋势，在 1.5 h 时，浸出渣中银含量为 99 g/t，继续延长反应时间，浸出渣中银含量出现轻微波动，但总体趋于稳定，在综合考虑生产实际的前提下，氨浸分银最佳反应时间以 1.5 h 为宜。

基于上述试验得到银的氨浸最优条件为：设定反应氨水浓度为 7%，浸出温度 50 °C，反应时间为 1.5 h，氯化铅渣浸出渣中银的含量可降至 99 g/t，有效实现了银与铅的分离。

3 生产实践应用

为验证本工艺在生产实践中的应用稳定性，对流程产生的氯化铅渣进行脱铜分银试验，验证本工艺在生产中的重复性指标。首先对氯化铅渣大块进行颞破处理，然后将破碎成小块的氯化铅渣进行球磨处理，本次试验共球磨氯化铅渣 25 t，控制粒度为-74 μm 占 90%，并分 5 批次球磨，每次球磨 5 t，以上均以干重计，通过砂浆泵打入入到钛反应釜中，并加自来水补充至要求的液固比 5:1，采用蒸汽盘管加热，保持反应温度 75 °C，控制 pH 为 3，硫酸钠加入量为氯化铅渣中铅含量的 1.1 倍，反应时间为 1.5 h，反应结束后检测浸出渣中铜含量及浸出液中银含量，试验结果见表 2 所示。

从表 2 看出，优化后的工艺运用到氯化铅渣试生产中，虽然与小试中指标有所差异，但总体指标达到预期，并且在 5 组试验中各项指标稳定，实现了氯化铅渣中铜的去除，同时确保了浸出液中银含量在较低水平，达到了预期目的。

将得到的浸出渣分别投入到钛反应釜中，控制反应温度为 50 °C，氨水浓度为 7%，反应时间为 1.5

h，反应结束后固液分离，滤渣称重测水分，并取样化验浸出渣中银含量，结果列于表 3。

表 2 氯化铅渣浸出渣中铜和浸出液中银含量

Tab.2 The content of copper in leaching residue and silver in the leaching solution

平行样	浸出渣 Cu		浸出液 Ag	
	含量/%	回收率/%	浓度/(mg/L)	损失率/%
1	0.09	99.43	2.0	0.05
2	0.11	99.08	1.8	0.05
3	0.12	98.91	1.5	0.04
4	0.08	99.61	2.2	0.06
5	0.10	99.26	2.1	0.05

表 3 浸出渣中银含量

Tab.3 The content of silver in leaching residue

平行样	氨水浸出渣中 Ag 含量/(g/t)
1	110
2	100
3	115
4	100
5	96
平均	104

从表 3 可见，除铜浸出渣在最佳条件下，浸出渣中银含量平均达到 104 g/t，达到了预期效果，实现了氯化铅渣中银铜铅的有效分离，本工艺具有较好应用前景。

4 结论

1) 采用低酸度硫酸钠浸出，可以将氯化铅渣中的铜有效浸出分离。加入硫酸钠可将氯化铅转化为硫酸铅，减少后续氨浸的氨水消耗，最佳条件为硫酸钠的加入量为理论铅量的 1.1 倍，铅含量可稳定在 66%左右。低酸度可以抑制氯化铅渣中银的溶解，浸出渣中铜含量可降至 0.1%以下，最优 pH 为 3；最佳控制条件为温度 75 °C，反应时间 1.5 h，液固比为 5:1，浸出液中银含量可控制在 2 mg/L 以下，实现了氯化铅渣中铅银与铜的分离。

2) 氨浸分银可回收脱铜浸出渣中的大部分银。最佳浸出条件为氨水浓度为 7%，反应温度为 50 °C，时间为 1.5 h，氨浸渣中银含量可降至 100 g/t 左右，实现了铅与银的分离。

3) 流程试验进一步验证了技术方案的可行性。对 25 t 氯化铅渣的工艺实验表明, 渣中铜含量从 5.80% 降至 0.10%, 铜回收率 99% 以上; 银在浸出液中实现铅银铜的分离, 并且在流程试验中运行稳定, 达到了预期目的, 具备生产使用条件。本工艺处理氯化铅渣便于操作、环境友好、具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 张孟磊. 富铅渣的资源化及无害化处理工艺研究[D]. 南宁: 广西大学, 2016.
ZHANG M L. Study on the technology resourceful utilization and innocent treatment of lead rich residue[D]. Nanning: Guangxi University, 2016.
- [2] 李发增. 氯盐法浸出含铅废渣的实验研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
LI F Z. Study on brine leaching for lead recovery from different lead-bearing residues[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [3] 马昀, 冯晖. 用含银氯化铅渣制备硫酸铅试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(4): 311-314.
MA Y, FENG H. Preparation of $PbSO_4$ using $PbCl_2$ slag containing $AgCl$ [J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(4): 311-314.
- [4] 刘伟锋, 刘好男, 孙百奇, 等. 富贵铋控电位氯化浸出选择性分离贱金属[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(2): 396-403.
LIU W F, LIU H N, SUN B Q, et al. Selectively separating base metals from noble antimony by chlorination leaching with controlling potential[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(2): 396-403.
- [5] 徐辉, 颜文斌, 张传宝, 等. 从治锌酸浸渣中回收铅、锌的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(6): 78-81.
XU H, YAN W B, ZHANG C B, et al. Study on recovery of Pb and Zn from zinc acid-leaching residue[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(6): 78-81.
- [6] 张福生, 李淑梅, 丛自范. 用炼铅炉渣制备石膏及再生盐酸的研究[J]. 有色矿冶, 2011, 27(3): 30-32.
ZHANG F S, LI S M, CONG Z F. Regeneration of gypsum and hydrochloric acid by the slag of lead smelting[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2011, 27(3): 30-32.
- [7] 欧阳洪川. 铋浸出渣铅开路湿法处理试验[J]. 湖南有色金属, 2018, 34(2): 26-29.
OUYANG H C. Open-circuit wet treatment of lead in bismuth leaching residue[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2018, 34(2): 26-29.
- [8] 李云, 陈永明, 薛浩天, 等. 氯化铅在碳酸氢铵溶液中的物相转化机理[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(7): 1479-1484.
LI Y, CHEN Y M, XUE H T, et al. Phase transformation mechanism of lead chloride in ammonium bicarbonate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(7): 1479-1484.
- [9] 陈永明, 薛浩天, 李有刚, 等. 氯化铅在碳酸氢铵溶液中的物相转化工艺研究[J]. 湿法冶金, 2014, 33(5): 398-402.
CHEN Y M, XUE H T, LI Y G, et al. Phase transformation of lead chloride in ammonium bicarbonate solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(5): 398-402.
- [10] 尹升. 一种氯化铅渣的铅回收工艺: CN112981119A[P]. 2021-06-18.
- [11] 谢志刚, 陈朴, 盛建国, 等. 一种氯化铅渣脱氯工艺的研究: CN103540757A[P]. 2014-01-29.
- [12] 王德全, 李淑梅, 刘凯华, 等. 一种固体氯化铅转化成氧化铅的方法: CN1035700-58B[P]. 2015-09-16.
- [13] GOLPAYEGANI M H, ABDOLLAHZADEH A A. Optimization of operating parameters and kinetics for chloride leaching of lead from melting furnace slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(12): 2704-2714.
- [14] PAN D, LI L, TIAN X, et al. A review on lead slag generation, characteristics, and utilization[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 146: 140-155.
- [15] SHU Y, MA C, ZHU L, et al. Leaching of lead slag component by sodium chloride and diluted nitric acid and synthesis of ultrafine lead oxide powders[J]. Journal of Power Sources, 2015, 281: 219-226.
- [16] KIM E, HORCKMANS L, SPOOREN J, et al. Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues[J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 372-381.
- [17] 邓远久, 李雪松, 丁旭, 等. 一种利用氯化铅渣回收含银物料中银的方法: CN104232906B[P]. 2017-01-18.