

doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.05.001

铅冶炼固废的资源环境属性解析与处理处置建议

王云燕^{1,2,3}, 卢扬琴¹, 唐中尧⁴, 徐慧^{1,2,3}, 柯勇^{1,2,3}, 李云^{1,2,3}, 彭聪^{1,2,3}, 闵小波^{1,2,3}

- 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
- 有色金属强化冶金新技术全国重点实验室, 长沙 410083;
- 重金属污染防治工程技术研究中心, 长沙 410083;
- 中机国际工程设计研究院有限责任公司, 长沙 410021)

摘要: 有色冶金过程中产生与排出的固体废物兼具资源属性与环境属性, 且二者交互影响, 明确固废的资源环境属性是提高其高值化利用的关键。针对铅冶炼过程固废资源环境属性认知不足的问题, 解析了铅冶炼固废的资源环境属性, 确定了固废源解析清单, 并提出固废的处理与处置策略, 为铅冶炼系统固废的分类处置、综合利用提供理论指导。基于对铅冶炼固体废物性质的全面分析、元素形态及物相嵌布的深入解析, 建立了铅冶炼固废元素含量的解析清单与浸出毒性的解析清单。固废综合利用实现资源化时需注意多金属回收和有害元素分离与稳定化、无害化。铅冶炼系统几乎所有固体废物都含有铜、铅、锌、砷、镉和铬。采集的 20 种固废样品中有 13 种属于高浸出危险性固废, 5 种属于低浸出危险性固废, 只有 2 种属于一般固废。环保污泥具有有毒重金属的所有形态, 是非常危险的固体废物。每一种渣中元素的赋存状态各不相同。如烟气处理酸泥与铅精炼氧化渣主要成分均为铅(51.2%、41.1%), 但其中的铅分别以硫酸铅及氧化铅、单质铅的形式存在, 烟气处理酸泥中的铅主要以残渣态赋存, 而氧化渣中的铅则主要以酸可提取态、可氧化态形式存在。铅冶炼固废资源化回收过程应注意部分重金属元素的影响, 进行分离除杂; 对于环保污泥、石膏渣等有价值金属含量均较低, 重金属浸出毒性高、迁移能力强的固废则需重点关注进行处理处置, 降低其环境危害性。

关键词: 铅冶炼; 固体废物; 资源属性; 环境属性; 解析清单; 固废处理与处置策略

中图分类号: TF812; X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2025)05-0001-11

Attribute Investigation and Disposal Recommendation of Solid Wastes from Lead Smelting Process

WANG Yunyan^{1,2,3}, LU Yangqin¹, TANG Jinyao⁴, XU Hui^{1,2,3}, KE Yong^{1,2,3},
LI Yun^{1,2,3}, PENG Cong^{1,2,3}, MIN Xiaobo^{1,2,3}

- School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
- State Key Laboratory of Advanced Metallurgy for Non-ferrous Metals, Changsha 410083, China;
- Chinese National Engineering Research Center for Control & Treatment of Heavy Metal Pollution, Changsha 410083, China;
- China Machinery International Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Changsha 410021, China)

Abstract: Solid wastes, produced and discharged from non-ferrous metallurgical processes, have both resource attributes and environmental attributes, and the two interact with each other. Therefore, clarifying the resource

收稿日期: 2024-12-02

基金项目: 云南省重大科技专项计划(202302AB080016-01); 湖南省科技创新领军人才项目(2024RC1014); 湖南省自然科学基金重大项目(2021JC0001)

作者简介: 王云燕(1975-), 女, 博士, 教授, 博导; 通信作者: 徐慧(1994-), 女, 博士后

and environment attributes of solid waste is the key to improve the high valuable utilization. Address to the insufficient cognition of resource and environmental attribute of solid waste in lead smelting process, the resource and environment attributes of solid waste of lead smelting were analyzed, the analytic list of sources of solid wastes was determined, and the treatment and disposal strategies of solid wastes were put forward. All these will provide guidance for the classified disposal and comprehensive utilization of solid waste in lead smelter. The analytical list of element content and leaching toxicity of solid waste from lead smelting was established based on the comprehensive analysis of the properties of solid waste from lead smelting, the deep analysis of elemental morphology and phase distribution. Polymetallic recovery and separation, stabilization and harmlessness of harmful elements should be paid attention to when the comprehensive utilization of solid waste is realized. Copper, lead, zinc, arsenic, cadmium and chromium were leached from almost all solid wastes in lead smelting systems. 20 solid waste samples were collected, in which 13 solid wastes belong to high leaching risk solid waste, 5 samples belong to low leaching risk solid waste, and only 2 samples belong to general solid waste. Environmental sludge has all forms of toxic heavy metals and is a kind of very dangerous solid waste. The disseminated state of matter in each slag is different. For example, the main components of flue gas treated acid mud and lead refining oxidation residue are both lead (51.2% and 41.1%), but lead exists in the form of lead sulfate, lead oxide and elemental lead respectively, the lead in flue gas treated acid mud mainly exists in the residual state, and the lead in the oxidation residue mainly exists in the form of acid extractable state and oxidizable state. The recycling process of lead smelting solid waste resources should pay attention to the impact of some heavy metal elements and carry out separation and impurity removal. For environmental sludge, gypsum slag, and other valuable metal content are low, heavy metal leaching toxicity is high, strong migration capacity of solid waste should focus on treatment and disposal to reduce its environmental hazards.

Key words: lead smelting; solid wastes; resource attribute; environmental attribute; analytical lists; treatment and disposal countermeasures of solid wastes

有色冶金行业资源种类多,金属提取流程复杂,各环节含金属危险废物产排量大,同时有色冶炼工业固体废物也是冶炼二次资源的最佳选择^[1]。固废兼具资源属性与环境属性,且二者交互影响^[2]。固废的资源属性是指其伴有的可回收利用的有价金属矿产资源,特别是贵重稀散金属,如含Co、Ni、Bi、In、Au、Ag、Sc、Ga、Ge、Pt及稀土元素等的固废就是有战略意义的矿产资源^[3]。其环境属性是指含Pb、As、Cd、Cr、Hg等重金属元素的有毒有害固废跟自然生态环境相互作用的过程^[4-5]。对冶炼固废进行资源和环境属性解析,一方面能揭示有价元素的赋存状态,另一方面可以深刻认识有毒元素的环境活性,有助于开发针对性的固废处理技术,在高效回收资源的同时做到低污染、低排放^[6-7]。固废的资源环境属性研究,可以从根本上解决企业固废循环利用和减排无害化处置难题,为重金属污染防治全生命周期优化管理、政府资源决策和环境决策及可持续发展提供基础信息、技术支持和理论依据^[8-9]。此外,污染源清单是量化污染排放特征、解析污染成因的重要手段,建立准确、精细的固废污染源解析清单是提升固废污染

控制和管控水平的重要基础。

本研究以铅冶炼系统固废为研究对象,对铅冶炼固废工艺矿物学性质进行全面分析,并深入解析元素形态及物相嵌布特征,分别建立铅冶炼固废的元素含量与浸出毒性的解析清单,将铅冶炼固废进行分类,为铅冶炼系统固废的分类处置、综合利用提供指导,为其资源化、无害化和稳定化提供基础的数据支撑。

1 试验研究方法

1.1 固废样品与产排环节

湖南某铅冶炼厂粗铅冶炼系统主工艺流程为富氧底吹熔炼—侧吹还原熔炼—烟化炉吹炼。本研究共取20种渣样,取样清单汇总于表1。

1.2 分析方法

1) 含水率:分别称取5 g固废于培养皿中,105 °C烘干,恒重至两次称量误差小于±1%,计算含水率。

2) 粒度:采用激光粒度分析仪对固废粒径分布进行测定。

3) 重金属元素分析:分别称取0.500 0 g固废于锥形瓶内,加入15 mL浓HCl于160 °C消解板上加热

表1 采样清单
Table 1 Sampling list

取样工段	固废名称	产排工艺
粗铅冶炼	渣壳	烟化吹炼
	环保污泥	废水处理
	中和石膏渣	酸性废水中和
	酸泥	制酸
	烟化炉烟尘	烟化吹炼
	水淬渣	烟化吹炼
稀贵回收	玻璃助剂	氧化收锑
	锑白	氧化收锑
	稀贵回收阳极泥	电解
	稀贵回环保污泥	废水处理
	渣精矿	还原熔炼
铅精炼	浮渣	反射炉熔炼
	氧化渣	火法精炼
	阳极泥	电解
	反射炉烟尘	反射炉收尘
	高钠冰铜	反射炉熔炼
	砷冰铜	反射炉熔炼
	窑渣	锌冶炼系统挥发窑 (磁选过程原料)
	水煤	磁选
	铁精矿	磁选

至微沸状态,再加入5 mL浓HNO₃,继续加热至全部溶解,溶液冷却后稀释定容,用ICP-OES测定元素浓度。

4) 重金属赋存形态分析:采用改进后的BCR连续浸提法分析固废中各元素的结合形态。

5) 物相分析:采用X射线衍射分析仪(XRD)表征固体废物相组成。

6) 浸出毒性:采用美国EPA规定的TCLP浸出毒性法对固废进行毒性分析。称取烘干的渣样1.000 0 g于50 mL离心管中,按液固比20:1加入0.11 mol/L CH₃COOH溶液,翻转振荡18 h后,离心过滤,用ICP-OES测定浸提液中元素种类及浓度。

2 铅冶炼固废的工艺矿物学分析

2.1 含水率

固废含水率是影响其性质的重要指标,直接影响固废产量、能否填埋、资源回收的方法等方面。铅冶炼系统采集的固废含水率见表2。高钠冰铜和酸泥含水率最高,分别达79.95%和78.26%;石膏渣、环保污泥及稀贵综合回收工段的环保污泥含水率较高,分别为55.65%,45.01%和43.67%。固废含水率高,增加了运输和处理难度,为有毒有害元素的释放提供有利条件,若不及时处理,容易变质转化,需引起注意。

表2 铅冶炼固废样品的含水率

Table 2 Water content in solid waste samples from lead smelting system				/%	
固废	含水率	固废	含水率	固废	含水率
环保污泥	45.01	阳极泥	11.06	铁精矿	8.93
石膏渣	55.65	氧化渣	1.08	玻璃助剂	3.88
酸泥	78.26	反射炉烟尘	2.18	锑白	2.56
渣壳	0.60	砷冰铜	8.08	稀贵回收阳极泥	13.64
烟化炉烟尘	3.10	高钠冰铜	79.95	稀贵回收环保污泥	43.67
水淬渣	8.18	窑渣	11.50	渣精矿	25.08
浮渣	1.86	水煤	21.06	—	—

渣精矿、水煤的含水率较高,分别为25.08%和21.06%;其次是稀贵金属综合回收系统的阳极泥、窑渣及铅电解过程产生的铅阳极泥,含水率分别是13.64%、11.50%和11.06%;砷冰铜、水淬渣及铁精矿等含水率较低,均在8%左右;浮渣、氧化渣、烟化炉烟尘、反射炉烟尘、玻璃助剂及锑白粉等的含水率很低,仅为1%~3%;熔炼工艺过程的渣壳含水率最低,仅0.60%。

2.2 铅冶炼固废的粒径分布

固废粒径分布结果见表3。火法冶炼过程产排的固废如烟化炉烟灰、反射炉烟尘、玻璃助剂及锑白等烟尘粒径最小, D_{50} 、 D_{90} 分别在0.4~0.7、0~5 μm ,在堆存、转运过程中易产生扬尘造成二次空气污染^[10],

应及时处理。

窑渣磁选后产生的水煤及铅精炼过程产生的阳极泥粒径最大,中位径分别达51.24、35.13 μm , D_{90} 均为135 μm ;砷冰铜、环保污泥及渣精矿三者的粒径较大,中位径在12~20 μm , D_{90} 相差较大,分别为28、60、70 μm ;其余固废中位径在3~8 μm , D_{90} 在1~30 μm 。其中氧化渣、浮渣、石膏渣、两种环保污泥及阳极泥等固废常以块状形式存在,易于贮存,不易产生扬尘污染。

2.3 铅冶炼固废的元素组成

固废元素及含量决定了其物理化学性质和结构特征等。本研究主要考察Cu、Pb、Zn、S、Fe、Sb、As、Cr、Cd、Hg十种特定元素在固废中的含量,结果见表4。

表3 铅冶炼系统固废的粒径分布

Table 3 Grain size distribution of solid wastes from lead smelting system / μm

固废	D_{50}	D_{90}	固废	D_{50}	D_{90}	固废	D_{50}	D_{90}
环保污泥	7.03	30	氧化渣	3.57	10	铁精矿	4.12	9
石膏渣	5.88	25	阳极泥	35.13	135	玻璃助剂	0.46	2
酸泥	4.09	15	反射炉烟尘	0.67	5	锑白	0.44	1.6
渣壳	4.63	17	砷冰铜	12.34	28	稀贵回收阳极泥	3.87	7.5
烟化炉烟尘	0.56	5	高钠冰铜	4.27	7	稀贵回收环保污泥	19.17	60
水淬渣	4.93	20	窑渣	4.66	15	渣精矿	18.81	70
浮渣	5.24	30	水煤	51.24	135	—	—	—

表4 铅冶炼固废样品的元素组成及含量(质量分数)

Table 4 Element compositions and contents of solid waste samples from lead smelting (Mass fraction) / $\%$

固废	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Pb	S	Sb	Zn	
粗铅冶炼	环保污泥	7.11	1.98	0.003 6	0.002 7	0.47	0.003	0.42	5.22	0.004	0.22
	酸泥	0.17	0.42	0.001 2	0.086	0.42	2.01	51.2	6.95	0.013	0.009 9
	石膏渣	6.79	1.51	0.002 8	0.007	0.72	0.000 6	0.41	6.09	0.008 4	0.38
	渣壳	0.11	0.016	0.072	0.075	20.4	—	2.23	0.44	0.069	10.1
	烟化炉烟尘	0.5	0.051	0.019	0.14	9.65	0.001 3	9.9	0.77	0.098	34.7
	水淬渣	0.005 1	0.001 4	0.12	0.14	24.3	—	0.084	0.14	0.009 6	1.16
铅精炼	浮渣	3.46	0.15	0.001 4	5.79	0.2	0.000 4	90.8	2.62	1.21	0.001 5
	氧化渣	0.005 7	0.000 6	0.000 2	0.001 2	0.025	—	41.1	0.067	0.069	0.036
	阳极泥	5.44	0.009 4	0.0013	1.13	0.9	—	4	0.098	12.3	0.052
	反射炉烟尘	4.13	2.23	0.021	1.99	2.55	—	23.8	7.24	0.26	1.41
	高钠冰铜	1.14	0.46	0.012	39.7	3.17	—	25.4	12.7	0.052	0.16
	砷冰铜	0.55	0.5	0.005 2	35.2	5.83	—	15.2	6.51	0.029	0.36
	窑渣	0.18	0.008 9	0.022	0.73	38	0.003	0.5	3.15	0.05	1.4
	水煤	0.063	0.001	0.029	0.31	8.93	—	0.29	2.95	0.019	2.04
	铁精矿	0.42	0.001 8	0.03	1.04	52.1	—	0.12	5.32	0.13	2.54
	玻璃助剂	31.4	0.051	0.001	0.027	0.036	0.000 4	3.12	0.029	21.4	0.094
稀贵回收	锑白	19.6	0.017	0.000 3	0.007 1	0.038	—	0.5	0.016	57.3	0.001 7
	稀贵回收阳极泥	0.001 3	0.008 1	0.000 1	1.3	0.005 6	—	6.76	0.1	30.6	0.002 2
	稀贵回收环保污泥	0.028	0.000 4	0.013	0.012	0.11	—	0.018	9.31	0.019	0.008 2
	渣精矿	0.081	0.003 4	0.46	0.31	2.47	—	7.73	0.18	12.6	0.13

环保污泥As、Cd、S含量较高,分别为7.11%、1.98%、5.22%。中和石膏渣中同样As、Cd、S含量较高,分别为6.79%、1.51%、6.09%。酸泥Pb含量高达51.2%,同时S含量为6.95%,由于Hg易挥发,烟气制酸产生酸泥中含2.01%的Hg。渣壳来自烟化炉,Fe、Zn含量较高,占比分别为20.4%、10.1%,同时含2.23%的Pb。烟化炉烟尘主要收集ZnO、PbO,因此Zn、Pb含量较高,分别为34.7%、9.9%,同时含9.65%的Fe,有价金属含量高,考虑分离回收其中Zn资源。烟化炉炉渣水淬后得到的水淬渣中Fe含量较高,达24.3%^[11],其余几种元素含量较低。

火法精炼铅通过冷却铅液使铜以固溶体状态析出,由于其密度低于铅液,一般以铅液表面浮渣形式存在,并被去除。因此,浮渣中Pb、Cu含量较高^[12],分别为90.8%、5.79%,同时含3.46%的As。由于其极高的Pb含量,工厂采用苏打-铁屑法在反射炉

内对其进行熔炼,得到粗铅和冰铜,粗铅返回火法精炼^[13]。氧化渣来自电铅铸型工序的熔铅锅,利用PbO为氧化剂,使As、Sn、Sb等杂质生成高价氧化物,并与NaOH造渣得以分离,氧化渣其余几种元素含量较低,而Pb含量达41.1%,同样送反射炉回收有价金属。阳极泥产自电解精炼铅过程,在电解过程中,平衡电位正于阳极电位的金属杂质均不溶解,而保留在阳极泥中,此次采集阳极泥中Sb含量达12.3%,同时其中还含Au、Ag等,因此,对于阳极泥需要回收其中贵金属^[14]。此外阳极泥中还含5.44%的As。该工厂浮渣、铅浮渣等在反射炉中熔炼回收有价金属,收集的烟尘中Pb、S含量较高,分别为23.8%、7.24%。反射炉熔炼产生砷冰铜和高钠冰铜,二者Cu、Pb、S含量较高,三种元素在高钠冰铜中的占比分别为39.7%、25.4%、12.7%;砷冰铜中占比分别为35.2%、15.2%、6.51%。挥发窑窑渣Fe含量较高,达38%,该厂窑渣会作为磁选原料被

再次利用。首先将窑渣在球磨机内磨碎,再通过磁选机进行磁选,使大部分 SiO_2 、C等进入水煤,以达到富集Au、Ag、Fe的目的,因此,水煤中Fe含量为8.93%。磁选最终得到铁精矿,富集后Fe含量高达52.1%,并含少量S、Zn。

稀贵综合回收系统主要将含Pb和Sb较高的铅阳极泥进行还原熔炼,回收Pb、Sb、Ag、Au等有价金属^[15-16]。还原熔炼后产生的炉渣为渣精矿,其Pb、Sb含量较高,分别为7.73%、12.6%。玻璃助剂由贵铅炉熔炼产生,其中As、Sb含量高,分别达31.4%、21.4%。锑白粉为贵铅炉熔炼后,经氧化收锑得到,主要含As、Sb,其中Sb高达57.3%,而As含量也达19.6%。稀贵回收系统的阳极泥来自六厂银电解工序,其中Sb、Pb含量较高,分别为30.6%、6.76%。稀贵回收系统废水处理产生的环保污泥,与粗铅冶炼系统的环保污泥、石膏渣相比,As、Cd等有害重金属元素含量有所降低,因此,可以考虑将稀贵回收系统的环保污泥二次利用。

综上所述,上述固废中,酸泥、浮渣、氧化渣、反射炉烟尘等Pb含量较高,因此,考虑返回铅冶炼系统继续提取Pb。而阳极泥及稀贵回收系统的玻璃助剂等Sb含量均较高,可作为提取Sb的原料。冰铜中Cu含量高,该工厂也进一步回收其中的Cu。本研究采集固废,虽部分有价金属含量较高,但有害元素同样不容忽视,例如玻璃助剂、锑白中As含量分别高达31.4%、19.6%。因此需重点关注多金属回收和有害元素分离等问题。

2.4 铅冶炼固废的物相组成

固体废物相结构影响着固废的性质及处理处置方法的选择。对固废主要物相进行XRD分析,结果汇总于表5。

粗铅冶炼系统环保污泥及中和渣主要物相均为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,废水及污酸处理过程中加入石灰乳,其与 SO_4^{2-} 反应生成硫酸钙^[17]。冶炼废水中存在少量 F^- ,因此环保污泥中伴随着 CaF_2 的生成。铅冶炼烟气在烟气净化工序的洗涤器的作用下被捕集,经固液分离得到酸泥,因此酸泥主要物相即为 PbSO_4 ^[18]。在烟化吹炼过程中,PbO、FeO发生氧化还原及部分直接进入渣壳,因此渣壳主要由 Fe_3O_4 、PbO、FeO、Pb组成。烟化炉烟尘主要物相为ZnO,烟化吹炼主要是将ZnO还原为Zn蒸气,待Zn蒸气上升至炉子上部,被 CO_2 或空气再度氧化成ZnO,以烟尘状态被收集^[19]。而水淬渣XRD

表5 铅固废样品的晶相分析结果

Table 5 Crystal phase analysis results of lead solid waste samples

取样工段	渣样	主要物相
粗铅冶炼	环保污泥	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaF_2
	酸泥	PbSO_4
	中和石膏渣	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 As_2S_3
	渣壳	Fe_3O_4 、PbO、FeO、Pb
	烟化炉烟尘	ZnO
铅精炼	水淬渣	—
	浮渣	Pb、PbS、 CuFeS_2 、 $\text{Cu}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{S}_2$
	氧化渣	PbO、Pb
	阳极泥	SiO_2 、 BiFeO_3 、 $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_5$
	反射炉烟尘	PbSO_4 、 Fe_3O_4
	高钠冰铜	PbS、 As_2O_5 、 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$
	砷冰铜	PbO、 NaCu_2S_2 、PbS
	窑渣	SiO_2 、FeS、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$
	水煤	SiO_2 、ZnS、FeS
	铁精矿	Fe_3O_4 、ZnS、Fe
稀贵回收	玻璃助剂	As_2O_3 、NaCl
	锑白	Sb_2O_3
	稀贵回收阳极泥	Ag_3Sb 、 Bi_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3
	稀贵回收环保污泥	CaSO_4 、 SiO_2 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	渣精矿	$\text{Bi}_7\text{CrO}_{12.5}$ 、 SiO_2 、 $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$ 、NaF

图谱未出现特征峰,表明渣主要呈无定型非晶态结构。

浮渣主要物相为Pb、PbS及 CuFeS_2 等,氧化渣主要物相为PbO及Pb,以上结果与元素组成相符。而阳极泥仅检测出 SiO_2 、 BiFeO_3 、 $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_5$,其他元素含量较低或以非晶态形式存在未检出。反射炉烟尘主要物相为 PbSO_4 、 Fe_3O_4 ,在反射炉高温熔炼时PbS反应生成 PbSO_4 ,同时Fe被氧化成 Fe_3O_4 ,最终以烟尘状态被收集。高钠冰铜和砷冰铜主要物相分别为PbS、 As_2O_5 、 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ 和PbO、 NaCu_2S_2 、PbS,因此,冰铜中其他物质含量较高,需进一步除杂。窑渣主要由 SiO_2 、FeS、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ 组成,也与相关文献相符^[2]。窑渣磁选后得到的水煤主要由 SiO_2 、FeS、ZnS组成,而富集得到的铁精矿铁含量更高,主要物相为 Fe_3O_4 、ZnS、Fe,两种渣中Zn含量明显高于窑渣,因此均检测出ZnS的特征峰。

渣精矿作为贵铅熔炼渣,成分较为复杂,由 $\text{Bi}_7\text{CrO}_{12.5}$ 、 SiO_2 、 $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$ 、NaF等组成。玻璃助剂中As、Sb含量较高,XRD结果呈现 As_2O_3 、NaCl特征峰,而Sb在其中可能以非晶态形式存在。经氧化回收的锑白粉物相为 Sb_2O_3 ,具有较高经济价值,但其中As不容忽视,需进一步选择性分离提纯。稀贵回收系统阳极泥含 Ag_3Sb 、 Bi_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等,因此,需进一步提取其中的稀贵金属等。稀贵回收

环保污泥呈现出CaSO₄、SiO₂、Na₂S₂O₃特征峰。

2.5 铅冶炼多源固废元素形态

采用BCR顺序提取法对铅冶炼固废中As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn等6种重金属元素的化学形态进行分析,结果如图1所示。本研究所取铅冶炼系统固废中均存在含有重金属Cu、Pb、Zn、As、Cd、Cr的危害。As伴生于矿石中,含砷固废产量大、危害性极强^[20],

粗铅冶炼过程产生的环保污泥、石膏渣及酸泥,铅精炼产生的阳极泥,稀贵回收系统的玻璃助剂、环保污泥及渣精矿等固废中As有效态含量高;对于玻璃助剂等As含量较高的固废,其中As更易分离回收,但环保污泥、酸泥等含量相对较低,As极不稳定,易释放造成环境污染,因此,需重点关注以上固废的环境危害性,并进一步处理。固废中Cd的活性较高,除

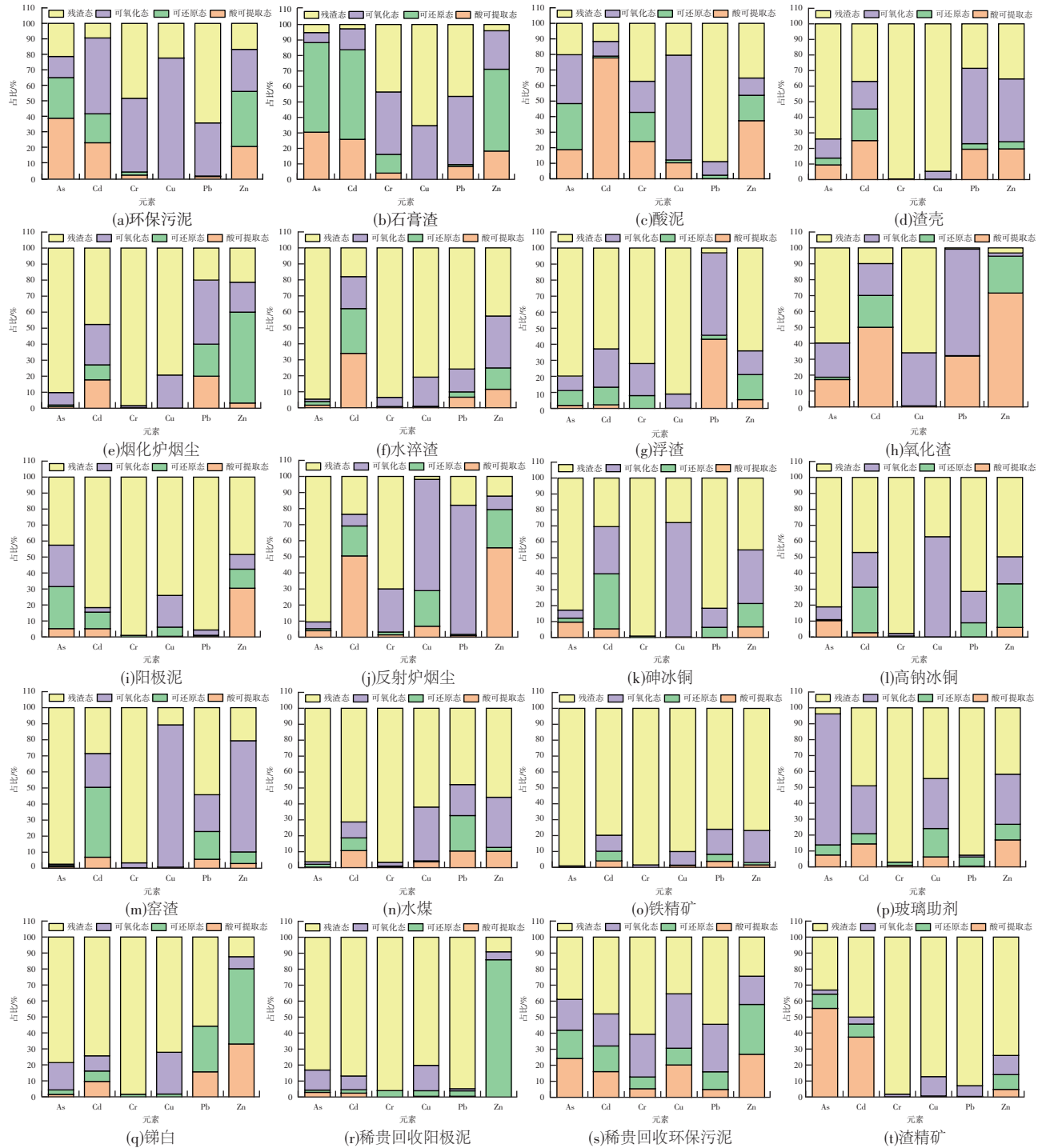


图1 铅冶炼固废元素化学形态

Fig. 1 Elements chemical forms of solid waste from lead smelting process

浮渣、两种阳极泥、水煤、铁精矿及锑白等固废中Cd主要以残渣态存在外,其余固废中Cd有效态含量较高,铅冶炼固废的资源化或处理处置同样应注意Cd的影响。Cr主要来于自耐火砖^[21],除环保污泥、石膏渣、酸泥、氧化渣及稀贵回收环保污泥外,其余化学形态主要是残渣态,环境活性低,而环保污泥、酸泥中Cr可氧化态较高,表明其主要以三价的形式存在。Cu在环保污泥、酸泥、反射炉烟尘、冰铜及窑渣等中活性较高,其中冰铜用于回收其中的铜。稀贵系统的五种固废中Pb残渣态占比更高,粗铅冶炼系统采集的固废中石膏渣、渣壳、烟化炉烟尘及粗铅精炼系统采集的固废中浮渣、氧化渣、反射炉烟尘Pb有效态含量均较高。固废中Zn含量相对较低,资源

化回收价值低,对于环保污泥、石膏渣等有效态含量较高的固废,需注重其浸出毒性、生态环境风险等。综合比较后,环保污泥等重金属有效态占比均较高,环境风险大,资源价值低,属于危险废物,亟需对其进行处理处置。

3 铅冶炼固废资源环境属性解析清单

3.1 固废元素含量解析清单

有价金属是多源固废中的重要资源,其再生后所得利润是固废循环利用的主要驱动力之一,固废中所有的金属均为有价金属,但需根据金属的重要程度考虑是否回收,表6为各元素含量清单。

表6 固废样品中Pb、Zn、Hg、Cd、As、Cu、Fe的含量排列清单

Table 6 Pb, Zn, Hg, Cd, As, Cu, Fe contents list of solid waste samples

样品	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe	Hg
玻璃助剂	31.4	0.051	0.027	3.12	0.094	0.036	0.000 4
锑白粉	19.6	0.017	0.007 1	0.5	0.001 7	0.038	
环保污泥	7.11	1.98	0.002 7	0.42	0.22	0.47	0.003
石膏渣	6.79	1.51	0.007	0.41	0.38	0.72	0.000 6
阳极泥	5.44	0.009 4	1.13	4	0.052	0.9	
反射炉烟尘	4.13	2.23	1.99	23.8	1.41	2.55	
浮渣	3.46	0.15	5.79	90.8	0.001 5	0.2	0.000 4
高钠冰铜	1.14	0.46	39.7	25.4	0.16	3.17	
砷冰铜	0.55	0.5	35.2	15.2	0.36	5.83	
烟化炉烟尘	0.5	0.051	0.14	9.9	34.7	9.65	0.001 3
铁精矿	0.42	0.001 8	1.04	0.12	2.54	52.1	
窑渣	0.18	0.008 9	0.73	0.5	1.4	38	0.003
酸泥	0.17	0.42	0.086	51.2	0.009 9	0.42	2.01
渣壳	0.11	0.016	0.075	2.23	10.1	20.4	
渣精矿	0.081	0.003 4	0.31	7.73	0.13	2.47	
水煤	0.063	0.001	0.31	0.29	2.04	8.93	
稀贵环保污泥	0.028	0.000 4	0.012	0.018	0.008 2	0.11	
氧化渣	0.005 7	0.000 6	0.001 2	41.1	0.036	0.025	
水淬渣	0.005 1	0.001 4	0.14	0.084	1.16	24.3	
稀贵阳极泥	0.001 3	0.008 1	1.3	6.76	0.002 2	0.005 6	

1) 铅含量清单

精炼浮渣中铅含量最高,达90.8%,返回系统回收;酸泥、氧化渣中铅含量亦很高,分别为51.2%和41.1%,具有很高的回收价值;其次为高钠冰铜、反射炉烟尘及砷冰铜,铅含量分别为25.4%、23.8%和15.2%,具有较高的回收价值;烟化炉烟尘、渣精矿、稀贵金属回收阳极泥、铅阳极泥、玻璃助剂及渣壳中铅的含量为2.23%~9.9%,具有一定的回收利用价值;其余固废中铅的含量低于1%,需重点关注并防止其对环境的危害。

2) 锌含量清单

锌在烟化炉烟尘中含量较高,为34.7%,是锌

回收重要的二次资源;渣壳中锌含量为10.1%,返系统回收;铁精矿与水煤中的锌含量分别为2.54%、2.04%,具有一定的回收利用价值,但是随铁精矿与水煤的外售而流失;其余渣中锌含量很低。

3) 汞含量清单

由元素含量的分析结果可知,汞在酸泥中含量较高,达2.01%,可作为汞的资源进行回收;其余渣中汞含量较低。

4) 镉含量清单

镉在反射炉烟尘、环保污泥及酸性废水处理石膏渣中含量相对较高,分别为2.23%、1.98%和1.51%,这几种渣中的镉一方面有一定的回收价值,

另一方面需注意放置或堆存过程中镉对环境的影响与潜在危害。高钠冰铜、砷冰铜、酸泥及浮渣中镉的含量较低;其余渣中镉的含量很低,但需注意渣中镉的溶出性,以防止其对环境的危害。

5) 砷含量清单

砷在稀贵金属回收系统氧化收锑工艺环节排放的玻璃助剂、锑白粉中砷含量很高,分别达31.4%和19.6%,故在处理与处置时需注意砷稳定化、无害化,防止环境风险与危害。

6) 铜含量清单

铜在高钠冰铜、砷冰铜中含量很高,分别达39.7%和35.2%,具有很高的回收与利用价值。其次,浮渣中铜的含量为5.79%,具有一定的回收利用价值。反射炉烟尘、稀贵回收系统阳极泥、铅电解阳极泥和铁精矿中铜含量为1.04%~1.99%;其余渣中铜的含量相对较低。

7) 铁含量清单

窑渣中铁含量为38%,经磁选后,铁精矿中铁含量达到52.1%,可回收利用;水煤中铁含量

为8.93%,可进一步提高磁选的效果,降低水煤中铁的含量;水淬渣、渣壳中铁含量分别为24.3%、20.4%,需进行回收。烟化炉烟尘中铁含量为9.65%,可能主要以铁酸锌的形式存在,其余渣中铁含量较低。

综上所述,通过以上铅冶炼系统采集的固废中Pb、Zn、Hg、Cd、As、Cu、Fe等有价金属的含量清单,对其资源属性进行判断,结合有价金属含量、固废性质及产生环节,可以将有价金属含量高、易于回收的浮渣、渣壳、烟化炉烟尘、玻璃助剂、锑白、水淬渣、铁精矿、及冰铜等直接返冶炼系统或外售;对于含量略低的固废可通过火法或湿法富集其中有价金属,再纯化回收;但从含量看,部分固废例如环保污泥、石膏渣等有价金属含量过低,经济效益过低而回收成本较大,更应关注其环境属性。

3.2 元素浸出毒性解析清单

固废的浸出毒性可以直观反映其环境危害性,因此,采用TCLP浸出毒性法对20种废渣的浸出毒性进行分析,结果见表7。

表7 固废样品各元素浸出毒性排列清单

Table 7 Leaching toxicity list of each element in solid waste samples

样品	As浓度/ (mg · L ⁻¹)	超标倍数	Cd浓度/ (mg · L ⁻¹)	超标倍数	Cu浓度/ (mg · L ⁻¹)	超标倍数	Pb浓度/ (mg · L ⁻¹)	超标倍数	Zn浓度/ (mg · L ⁻¹)	超标倍数
渣精矿	1 703	339.6	0.01	—	—	—	0.23	—	0.11	—
环保污泥	787	156.4	0.52	—	—	—	0.05	—	0.14	—
玻璃助剂	736	146.2	10.52	9.5	3.4	—	3.03	—	15.34	—
锑白粉	324	63.8	10.52	9.5	—	—	144.1	27.8	0.63	—
阳极泥	104.7	32	0.12	—	0.4	—	20.85	0.03	14	—
稀贵阳极泥	164.9	20	0.1	—	0.4	—	5.17	3.2	0.5	—
浮渣	45.1	8	3.94	2.9	0.1	—	9 630	1 925	5.8	—
酸泥	31.9	5.4	181.2	180.2	3.9	—	11.06	1.2	3.6	—
稀贵环保污泥	5.98	0.2	0.11	—	2.2	—	3.64	—	3.02	—
高钠冰铜	4.18	—	63.83	62.8	107.3	0.07	573	113.6	24.15	—
石膏渣	4.08	—	0.01	—	—	—	5.72	0.1	4.52	—
反射炉烟尘	1.84	—	624.75	623.8	297.1	1.97	54	9.8	498.2	3.9
渣壳	1.32	—	0.3	—	18.0	—	27.88	4.6	169.5	0.7
水煤	0.79	—	0.42	—	18.8	—	28.16	4.6	156.9	0.5
窑渣	0.76	—	0.1	—	0.1	—	2.9	—	99	—
水淬渣	0.35	—	0.24	—	—	—	1.08	—	89.6	—
烟化炉烟尘	0.27	—	7.01	6	—	—	234	45.8	5 267	51.6
氧化渣	0.19	—	0.18	—	—	—	6 780	1355	0.66	—
砷冰铜	0.1	—	82.55	81.6	15.1	—	137.5	26.5	23.04	—
铁精矿	0.06	—	0.05	—	0.1	—	6.4	0.3	27.46	—

1) As浸出毒性清单

铅冶炼固废样品中近半的固废中As的浸出毒性超过国家标准(5 mg/L),属于危险废物,其中渣精矿

中As浸出浓度最高,达1 703 mg/L,超标340倍;粗铅冶炼酸性废水处理产生的环保污泥中As浸出浓度较高,为787 mg/L,超标156倍;再次为稀贵金属回收

系统的玻璃助剂、锑白粉、阳极泥及铅电解阳极泥中As浸出浓度,超标20~146倍;浮渣、酸泥及稀贵回收工段的环保污泥中As浸出浓度较高,超过标准5~8倍;稀贵回收工段的环保污泥中As浸出浓度略有超标。

2)Cd浸出毒性清单

部分固废Cd的浸出毒性超过国家标准(1 mg/L),属于危险废物,其中反射炉烟尘中的Cd浸出浓度最高,高达624.75 mg/L;其次为酸泥,Cd浸出浓度为181.2 mg/L;砷冰铜、高钠冰铜中Cd的浸出浓度同样较高,分别为82.55、63.83 mg/L;玻璃助剂与锑白粉中Cd浸出浓度均为10.52 mg/L;烟化炉烟尘中Cd浸出浓度为7.01 mg/L;浮渣中Cd浸出浓度为3.94 mg/L。在固体废物或渣进行资源回收利用时,要全面考虑渣中Cd的溶出对综合利用和无害化、稳定化等的影响。

3)Cu浸出毒性清单

反射炉烟尘及高钠冰铜中Cu的浸出毒性略超过国家标准(100 mg/L),属于危险废物,其余渣中铜浸出浓度均在标准以下。

4)Pb浸出毒性清单

大多数固废Pb的浸出毒性均超过国家标准(5 mg/L),属于危险废物,这是由于所有固体废物或

渣、烟尘均来自粗铅冶炼、精炼以及稀贵金属回收过程,因此Pb含量高,浸出毒性较高。浮渣和氧化渣中Pb极容易溶出,Pb浸出浓度非常高,分别达9 630、6 780 mg/L,这也为湿法回收浮渣、氧化渣中Pb提供了依据。精炼工段固废、烟尘中Pb的浸出浓度相对较高,其中砷冰铜中Pb浸出浓度达137.5 mg/L。稀贵金属回收系统的锑白粉中Pb浸出浓度也比较高,达144.1 mg/L。Pb作为铅冶炼过程的主金属,同时也是对环境危害严重的金属之一,固体废物、中间渣料及烟尘等的返回利用需要同时考虑主金属的回收与金属Pb的危害。

5)Zn浸出毒性清单

烟化炉烟尘中Zn易浸出,浓度高达5 267 mg/L,适宜返回系统回收Zn;反射炉烟尘、渣壳及水煤的浸出毒性超过国家标准(100 mg/L),属于危险废物,其余固废中Zn的浸出浓度低于标准限值。

根据浸出毒性分析及解析清单,将固废根据浸出危险性的高低进行分类。共有13个固废样品属于高浸出危险性固废,5个样品属于低浸出危险性固废,只有2个样品属于一般固废。根据浸出毒性的分析结果对铅冶炼过程中产生的固废进行分类,分为高浸出危险性固废、低浸出危险性固废和一般固废,清单见表8。

表8 铅冶炼过程中不同浸出危险性固废清单

Table 8 Different leaching risk list of solid waste from lead smelting process

危废种类	样品名称	超标元素	产生工段
高浸出危险性固废	环保污泥	As严重超标	粗铅冶炼过程废水处理
	酸泥	Cd严重超标,As、Pb略微超标	粗铅冶炼过程制酸工艺
	烟化炉烟尘	Pb、Zn严重超标,Cd略微超标	粗铅冶炼过程烟化炉
	浮渣	Pb严重超标,As、Cd略微超标	精铅冶炼过程反射炉
	氧化渣	Pb严重超标	精铅冶炼过程火法精炼
	阳极泥	As严重超标,Pb略微超标	精铅冶炼过程电解
	反射炉烟尘	Cd严重超标,Cu、Pb、Zn略微超标	精铅冶炼过程反射炉
	高钠冰铜	Cd、Pb严重超标,Cu略微超标	精铅冶炼过程反射炉
	砷冰铜	Cd、Pb严重超标	精铅冶炼过程反射炉
	渣精矿	As严重超标	稀贵综合回收过程贵铅炉
	玻璃助剂	As严重超标,Cd略微超标	稀贵综合回收过程氧化收锑
	锑白粉	As、Pb严重超标,Cd略微超标	稀贵综合回收过程氧化收锑
	稀贵阳极泥	As严重超标,Pb略微超标	稀贵综合回收过程电解
低浸出危险性固废	渣壳	Pb、Zn略微超标	粗铅冶炼系统烟化炉
	石膏渣	Pb略微超标	粗铅冶炼系统酸性废水中和
	水煤	Pb、Zn略微超标	精铅冶炼过程磁选
	铁精矿	Pb略微超标	精铅冶炼过程磁选
	稀贵环保污泥	As略微超标	稀贵综合回收过程废水处理
一般固废	水淬渣	无	粗铅冶炼系统烟化炉
	窑渣	无	锌冶炼系统挥发窑(铅精炼过程磁选原料)

高浸出危险性固废中主要存在As、Cd、Pb等重金属元素严重超标的情况,而酸泥、烟化炉烟尘、浮

渣、氧化渣、反射炉烟尘及冰铜等固废中Pb、Zn或Cu含量高,资源化过程需重点关注各种固废中As、

Cd或Pb等元素杂质元素的去除与后续处置;玻璃助剂、锑白、阳极泥、渣精矿等若回收As、Sb等元素,则需进行Cd、Pb等的净化除杂;而环保污泥等有价金属含量低,且重金属严重超标的固废,则需重点关注其环境危害性,对其进行处理处置,降低生态危害。

中低浸出危险性的五种固废中主要存在As、Cu、Pb等重金属元素略微超标的情况,此类固废中渣壳、铁精矿中铁元素具有较高回收价值,资源化过程应重点关注Cu、Pb等的影响;而石膏渣、稀贵环保污泥则资源属性较低,又属于危险废物,应针对其主要环境危害因素进行科学处理。

水淬渣、窑渣TCLP浸出毒性较低,因此,可主要关注其资源属性。

4 结论

于粗铅冶炼系统、铅电解精炼系统和稀贵金属综合回收系统采集固废20种,对其资源环境属性进行解析,建立铅冶炼固废元素含量的解析清单与浸出毒性的解析清单,为铅冶炼固废的处理处置提供参考。

铅冶炼固废含水率低、粒径小,不利于堆存和转运,应及时处理,且固废中虽部分元素含量高,极具资源价值,但由于成分、物相结构及元素化学形态复杂,其环境危害性同样不容忽视。建立固废元素含量清单,针对元素含量较高的固废可返冶炼系统或分离提取有价金属进行资源化,对于含量略低的固废可采取措施对元素进行富集。浸出毒性清单表明,采集的20种固废样品中,13种属于高浸出危险性固废,5种属于低浸出危险性固废,一般固废只有两种,资源化回收过程应注意部分重金属元素的影响,进行分离除杂。对于环保污泥、石膏渣等有价金属含量均较低,重金属浸出毒性高、迁移能力强的固废则需重点关注进行处理处置,降低其环境危害性。

参考文献

- [1] 吴卫国,宋言.铜铅锌冶炼固废协同处理及有价金属综合回收[J].绿色矿冶,2023,39(1):47-52.
WU W G, SONG Y. Synergistic treatment and comprehensive recovery of valuable metals of copper, lead and zinc smelting solid waste[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023, 39(1): 47-52.
- [2] 杜嘉丽.锌冶炼固废属性解析及挥发窑渣环境行为研究[D].长沙:中南大学,2023.
DU J L. Properties analysis of solid wastes from zinc smelting process and environmental behaviors of volatile kiln slag[D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [3] 王海波,邹小平,谢铿,等.典型固废资源化与无害化处置技术[J].有色金属(冶炼部分),2022(9):1-8.
WANG H B, ZOU X P, XIE K, et al. Technologies of recycling and harmless treatment for typical solid wastes[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2022(9): 1-8.
- [4] LIU T Z, LI F L, JIN Z S, et al. Acidic leaching of potentially toxic metals cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead, and zinc from two Zn smelting slag materials incubated in an acidic soil[J]. Environmental Pollution, 2018, 238: 359-368.
- [5] SUN Q W, YANG H F, FENG X D, et al. Synchronous stabilization of Pb, Zn, Cd, and As in lead smelting slag by industrial solid waste[J]. Chemosphere, 2023, 339: 139755. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139755.
- [6] 杨鑫龙,戴惠新,李想.铅锌渣中回收有价元素的方法及研究现状[J].国土与自然资源研究,2014(1):42-43.
YANG X L, DAI H X, LI X. Valuable elements of lead-zinc slag recovery and research methods[J]. Territory & Natural Resources Study, 2014(1): 42-43.
- [7] 张鸽,张弛,林星杰,等.双碳背景下铜尾矿综合利用方向探讨[J].矿冶,2024,33(4):600-606.
ZHANG G, ZHANG C, LIN X J, et al. Discussion on the comprehensive utilization of copper tailings under the background of dual carbon[J]. Mining and Metallurgy, 2024, 33(4): 600-606.
- [8] 柴立元,颜旭,王云燕,等.有色冶金清洁生产技术发展态势[J].有色金属工程,2024,14(7):1-12.
CHAI L Y, YAN X, WANG Y Y, et al. Development trend of cleaner production technology in nonferrous metallurgical industry[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(7): 1-12.
- [9] 唐巾尧,王云燕,徐慧,等.铜冶炼多源固废资源环境属性的解析[J].中南大学学报(自然科学版),2022,53(10):3811-3826.
TANG J Y, WANG Y Y, XU H, et al. Analysis of resources and environmental attributes of multisource solid wastes from copper smelting processes[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(10): 3811-3826.
- [10] 刁军,汪文生.利用工业固废治理尾矿库扬尘技术研究[J].矿业快报,2001(8):4-5.
DIAO J, WANG W S. Research on the technology of treating tailings dam dust using industrial solid waste[J]. Express Information of Mining Industry,

- 2001(8): 4-5.
- [11] CHENG H, ZHUO R M, LI G D, et al. Iron recovery from lead smelting water-quenching slag by “roasting-grinding-magnetic separation” method[J]. Powder Technology, 2024, 439: 119708. DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119708.
- [12] 李军夏, 覃小龙, 陈兰. 从铅浮渣中回收铜的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2018, 34(6): 34-36.
LI J X, QIN X L, CHEN L. Production practice of copper recovery from lead dross[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2018, 34(6): 34-36.
- [13] 王宝军. 铅浮渣反射炉改造的生产实践[J]. 有色矿冶, 2016, 32(4): 36-37, 42.
WANG B J. Production practice of lead dross reverberatory furnace transformation[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2016, 32(4): 36-37, 42.
- [14] 王钧扬, 吕少祥. 从铅阳极泥中提高金银回收初探[J]. 中国资源综合利用, 2001, 19(11): 11-13.
WANG J Y, LYU S X. Preliminary study on improving gold and silver recovery from lead anode slime[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2001, 19(11): 11-13.
- [15] XING W D, SOHN S H, LEE M S. A review on the recovery of noble metals from anode slimes[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020, 41(2): 130-143.
- [16] 李涛, ZHANG Jielei. 高铋、铋和银的铅阳极泥火法处理工艺设计[J]. 世界有色金属, 2015(5): 42-44.
LI T, ZHANG J L. Technical design of pyrometallurgical process for lead anodic slime containing high bismuth, antimony and silver[J]. World Nonferrous Metals, 2015(5): 42-44.
- [17] XU L, ZHENG Y J, ZHAO Y L, et al. Recovery of arsenic oxide, harmless gypsum residue and clean water by lime neutralization and precipitation[J]. Hydrometallurgy, 2023, 215: 105996. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105996.
- [18] XING P, MA B Z, WANG C Y, et al. Cleaning of lead smelting flue gas scrubber sludge and recovery of lead, selenium and mercury by the hydrometallurgical route[J]. Environmental Technology, 2018, 39(11): 1461-1469.
- [19] 蒋子为. 鼓风炉渣碳基还原-磁选回收铅锌铁及重金属固化行为研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
JIANG Z W. Study on carbon-based reduction-blast furnace slag recovery of lead, zinc, iron and heavy metals with magnetic separation and stabilization behavior[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [20] BERG M, TRAN H C, NGUYEN T C, et al. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(13): 2621-2626.
- [21] XU L, CHEN M, WANG N, et al. Degradation mechanisms of magnesia-chromite refractory bricks used in oxygen side-blown reducing furnace[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 17315-17324.