

# Recovery and Utilization of Lead and Precious Metals in Lead-containing Secondary Resources of Non-ferrous Smelting

Boming Chen<sup>1</sup> Jing Peng<sup>2\*</sup> Weiqing Gong<sup>2</sup>

1. Central South University Hunan Ecological and Environmental Affairs Center, Changsha, Hunan, 410000, China

2. Hunan Jiuchou Environmental Technology Co., Ltd., Changsha, Hunan, 410000, China

## Abstract

Metal resources are the indispensable basic raw materials for the development of national economy, and the comprehensive utilization of secondary resources can effectively make up for the shortage of raw mineral resources. This paper summarized the distribution and reserves of lead mineral resources at home and abroad, introduced the sources and types of lead-containing secondary resources, and analyzed the advantages and disadvantages of the common recovery processes of lead and precious metals in lead-containing secondary resources. Thermometallurgy is the main recovery method, which contains side blown and bottom blown processes. These processes are simple and of high degree automation. Precious metal recovery method is more diversified, including thermometallurgy, calcination-hydrometallurgy process, beneficiation-metallurgy process and hydrometallurgy.

## Keywords

lead-containing secondary resources; bath smelting; precious metal; thermometallurgy; hydrometallurgy

# 有色冶炼含铅二次资源中铅及贵金属的回收利用现状

陈博明<sup>1</sup> 彭静<sup>2\*</sup> 龚维清<sup>2</sup>

1. 中南大学湖南省生态环境事务中心, 中国·湖南长沙 410000

2. 湖南九畴环境科技有限公司, 中国·湖南长沙 410000

## 摘 要

金属资源是国民经济发展不可或缺的基础原材料, 二次资源的综合利用可有效弥补原矿资源的短缺。论文概述了国内外铅矿产资源的分布及储量, 介绍了含铅二次资源来源及种类, 对比分析了含铅二次资源中铅及贵金属的常用回收工艺的优缺点。铅的回收工艺以火法为主, 主要为侧吹、底吹等熔池熔炼工艺, 工艺流程简单, 自动化程度高。贵金属回收工艺较为多样化, 包括火法工艺、焙烧—湿法工艺、选冶联合工艺和全湿法工艺。

## 关键词

含铅二次资源; 熔池熔炼; 贵金属; 火法; 湿法

## 1 引言

伴随着工业不断发展, 金属资源需求日益增加, 高品位金属矿产资源日益枯竭。金属资源是国民经济发展不可或缺的基础原材料, 二次资源的综合利用可有效弥补原矿资源的短缺。中国有色冶炼行业每年有大量冶炼废渣产生, 且废

渣中的贵金属含量甚至超过原矿品位, 是宝贵的二次资源。这些废渣若不能妥善处理, 长期堆放、填埋不仅占用土地资源, 重金属等有害物质会对土壤、地下水、地表水等造成严重污染。加大有色冶炼废渣的回收利用, 既能缓解中国金属资源供需矛盾, 又能大幅度节约能耗, 实现碳减排的目标。以锌、铅、铜、铝回收为例, 1 吨金属再生能耗仅为原矿通过采选冶产出 1 吨原生金属能耗的 38%、28%、18%、11%<sup>[1]</sup>。同时, 资源回收利用可显著减少污染物排放量。以铝、铜、铅为例, 再生过程污染物产生量仅为原生金属污染物产生量的 50%、42%、9%。

论文主要对铅矿资源现状、含铅二次资源来源及种类、有色冶炼过程产生的含铅二次资源中铅及贵金属的回收工艺进行综述, 为有色冶炼废渣的综合回收利用提供参考。

【基金项目】湖南省环保科研项目(项目编号: HBKYXM-202300)。

【作者简介】陈博明(1981-), 男, 中国湖南长沙人, 博士, 高级工程师, 从事环境规划管理与环境工程研究。

【通讯作者】彭静(1989-), 女, 中国湖南长沙人, 硕士, 工程师, 从事精细化工、环境保护研究。

## 2 铅矿产资源现状

### 2.1 世界铅矿产资源现状

地壳中铅平均含量为 0.00126%，矿床中铅平均含量为 5%<sup>[2]</sup>。铅通常与锌、银和铜一起存在于矿石中，并与这些金属一起提取。95% 的原生铅生产来自方铅矿（PbS），即硫化物型，只有 5% 的原生铅来自氧化（即非硫化物）矿石。

根据《全球矿产资源储量评估报告 2023》的数据，全球铅矿储量 7547 万吨，总资源量为 27466 万吨<sup>[3]</sup>。近年来，在澳大利亚、中国、爱尔兰、墨西哥、秘鲁、葡萄牙、俄罗斯和美国（阿拉斯加）发现了与锌和（或）银或铜矿床相关的大量铅资源。根据美国地质勘探局的数据，2023 年全球铅矿产量 450 万吨，主要分布地区见图 1，中国铅矿产量约占 42%。

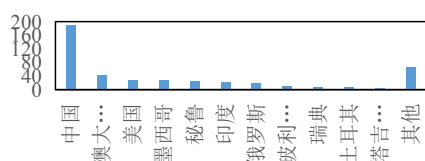


图 1 全球铅矿产量主要分布地区

### 2.2 中国铅矿产资源现状

根据《中国矿产资源报告 2023》，2022 年中国铅矿储量为 2186.5 万吨，约占全球铅矿储量的 29%，属于优势矿产。2022 年铅精矿产量 149.7 万吨，同比增长 0.9%。

中国铅矿资源特点主要表现在：矿产地分布广泛，但储量主要集中在云南、内蒙、甘肃、广东、湖南、广西等 6 个省区；成矿区域和成矿期相对集中；大中型矿床占有储量多，矿石类型复杂，主要有硫化铅矿、氧化铅矿、硫化铅锌矿、氧化铅锌矿以及混合铅锌矿；贫矿多，富矿少，结构构造和矿物组成复杂的多、简单的少。

## 3 含铅二次资源来源及种类

含铅二次资源主要包括废铅蓄电池、废显像管、有色金属冶炼废渣等。

铅是常用有色金属中回收率最高的金属，高于铜、锌、铝。发达国家的再生铅产量大大超过原生铅，超过精炼铅产量的三分之二。废铅酸蓄电池是再生铅的主要来源，占再生铅总量的 85% 以上。随着中国绿色低碳循环发展及“双碳”目标的不断推进，再生铅行业发展迅速，极大缓解了不可再生资源的压力，减少了碳排放。2023 年中国再生铅产量 326 万吨，约占全国铅产量的一半，已提前完成《十四五循环经济发展规划》中提出的“2025 年再生铅产量达到 290 万吨”的目标。

因废铅蓄电池及废显像管等二次资源中基本不含金银等贵金属，本研究主要讨论有色金属冶炼废渣等二次资源中铅及贵金属的回收技术现状。

有色金属冶炼废渣主要分为两大类：一种是火法冶炼

后的残留物，如各种炉渣、收尘烟灰；一种是湿法冶炼产生的各种浸出渣、净化渣、阳极泥等。这些大部分都属于危险废物（HW48），含铅、锌、铜、银、金等有色金属。

## 4 含铅二次资源回收技术现状

### 4.1 铅回收技术现状

含铅二次资源中铅的回收工艺以火法为主，少量不适合火法处理的低品位物料采用湿法回收工艺。

#### 4.1.1 火法工艺

火法工艺中最常用的为反射炉熔炼工艺、鼓风炉熔炼工艺、熔池熔炼工艺，目前以熔池熔炼工艺为主。

①反射炉熔炼。反射炉处理含铅物料采用还原固硫工艺，基于沉淀熔炼原理，在还原性气氛下，将硫酸铅转化为硫化铅，再用铁粉等将铅置换出来，冶炼温度为 1300-1400℃。反射炉工艺属于传统冶炼工艺，投资少，操作简单，适应性强，但处理能力低，设备密闭性差，自动化程度低，能耗高，渣含铅量高，金属回收率不高。

②鼓风炉熔炼。鼓风炉基于反应熔炼原理，加入煤、焦炭等碳质还原剂，在还原性气氛下，将硫酸铅转化为硫化铅，硫化铅与硫酸铅、氧化铅发生交互反应，生成金属铅。李怀仁<sup>[4]</sup>以铜冶炼企业的收尘塔泥和烟灰为原料，采用鼓风炉炼铅，得到铅铋合金，合金中铅铋含量可达 90% 以上，然后电解提纯，制得纯度 99.99% 的电铅。

鼓风炉工艺属于传统冶炼工艺，对原料适应性强，投资少，成本低，但物料需先进行烧结团或制砖等预处理，处理能力低，返渣量大，渣含铅量高，设备密闭性差，烟气量大，环境污染严重。

③熔池熔炼。现代冶炼工艺主要有侧吹、底吹、顶吹熔池熔炼等工艺，其基本原理与鼓风炉熔炼工艺相同。

侧吹熔池熔炼是目前主流的含铅物料处理工艺，主要包括富氧侧吹熔池熔炼和侧吹浸没熔池熔炼两种方式，核心区别在于补热方式和喷枪位置不同，富氧侧吹炉床能力更高。侧吹熔池熔炼铅回收率高于 98.5%，炉体密闭性好，负压操作，烟气量小，自动化程度高。湖南金旺铋业公司<sup>[5]</sup>采用富氧侧吹熔炼炉综合处理铅铋渣、铅铜烟灰、铜浮渣等含铅二次物料，高效分离复杂含铅物料中的有价金属，生产的粗铅含铅 80%~85%、铋 5%~8%、铜 3%~4%、锑 2%~3%。

底吹熔池熔炼通过控制熔池上下两部分的氧化还原气氛，完成物料中硫的脱除和铅的还原。炉体可 360° 转动，操作灵活，炉渣含铅量低，铅回收率高，床能力高，烟气中二氧化硫浓度高，炉体密闭性好，负压操作，但需定期更换氧枪和耐火材料。蒙自矿冶有限责任公司<sup>[6]</sup>利用“双底吹炉”处理锌浸出渣、稀贵厂烧结返粉、反射炉渣等低品位复杂含铅物料，并搭配高铜铅混合矿进行冶炼试验，铅、银、锌、锑、铜综合回收率分别为 96%、99%、85%、70%、95%，金属综合回收率较高。

云南驰宏锌锗股份有限公司曲靖分公司<sup>[7]</sup>采用“富氧顶吹熔炼-鼓风炉还原”炼铅工艺对硫酸铅渣、铅烟尘、铜浮渣等复杂含铅物料进行生产试验,并实现了产业化。该工艺处理能力大,原料适应性强,能耗低,炉体密闭性好,负压操作,自动化程度高。

#### 4.1.2 湿法工艺

湿法工艺包括酸浸法、碱浸法、氯化浸出法<sup>[8]</sup>。相对火法工艺而言,湿法工艺无粉尘产生,能耗少,但工艺流程长,试剂消耗量大,废液较多,要求设备防腐性高。

①酸浸法。酸浸法需对含铅二次资源进行预处理,使铅渣中的硫酸铅转化为碳酸铅,再用硫酸、盐酸、硅氟酸等无机酸进行酸浸回收铅。姚根寿<sup>[9]</sup>以铜陵有色铅渣为原料,采用碳酸铵转化、硅氟酸浸出、硫酸沉铅、氢氧化钠合成工艺生产三盐硫酸铅,可达到一级品标准,铅的回收率为80%~90%。

②碱浸法。含铅二次资源经还原焙烧后,铅以氧化铅形态存在,这是一种两性化合物,可溶于高浓度的氢氧化钠溶液中,然后采用化学沉淀法回收铅。碱浸法浸出过程中贵金属留在渣中,可处理贵金属含量较高的含铅二次资源,但浸出时液碱浓度要求高,铅的浸出率低,成本较高。史清升等<sup>[10]</sup>采用氢氧化钠浸出处理脱硒渣浮选尾矿,当氢氧化钠浓度为120g/L、液固比8:1,90℃浸出1h,铅浸出率可达97%以上。

③氯化浸出法。氯化浸出法以氯盐浸出铅,含铅二次资源中铅化合物在酸性条件下与氯离子反应生成氯化铅。为提高浸出率,可添加氧化剂将硫化铅、硫化银氧化成单质硫,如氯化铁。该法工艺简单,浸出速率快,生产成本低,但能耗较高,对设备的防腐要求较高。陈伟军<sup>[11]</sup>采用NaCl-CaCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>浸出体系从铅银渣中浸出铅、锌、银,当NaCl、CaCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>浓度分别为120g/L、50g/L、5g/L,液固比10:1,浸出1小时,铅、锌、银的浸出率分别为96%、88%、85%,置换熔铸后得到含铅96.5%、含银2.39kg/t的粗铅。

### 4.2 贵金属回收技术现状

阳极泥主要是有色金属电解精炼过程中不发生电化学反应的各种成分组成,富集了金、银、硒、碲、砷、锑、铂族金属等,是回收贵金属的主要原料。阳极泥处理工艺主要包括火法工艺、焙烧-湿法工艺、选冶联合工艺和全湿法工艺。

#### 4.2.1 火法工艺

火法工艺对渣料成分适应性强,具有处理量大、回收率高、产品稳定等特点,国内外大型冶炼厂大部分使用火法工艺,主要包括国内的富氧侧吹熔炼、富氧底吹熔炼、富氧顶吹熔炼和国外的卡尔多炉法等。

铅阳极泥典型火法处理工艺包括阳极泥还原熔炼、贵铅氧化精炼、熔铸阳极板、银电解精炼、金电解精炼、熔铸

金锭等流程。

河南豫光金铅集团公司<sup>[12]</sup>采用富氧底吹熔炼工艺直接处理铅阳极泥,熔融的铅、铋、铜等在沉降中大量捕集金银等生成贵铅,有助于提高后续精炼工序指标。

郴州某贵冶厂<sup>[13]</sup>采用富氧侧吹炉低温还原熔炼工艺,可处理铅阳极泥2万吨/年,金、银、铅、铜等有价金属综合回收率均大于99.5%,银直收率达94%以上。侧吹炉熔炼可连续进料,熔池搅拌能力强、热能利用率高,动力消耗及烟尘率较底吹炉低,且侧吹炉可同时处理大量其他含贵金属物料,通用性和适应性比卡尔多炉好。

铜阳极泥典型火法处理工艺包括硫酸化焙烧蒸硒、酸浸回收贱金属、还原熔炼、氧化精炼、银电解精炼、金电解精炼、熔铸金锭等流程。

卡尔多炉法适合单独处理铜阳极泥,成本低,通过控制炉内温度和气氛,除铜后的铜阳极泥可在同一炉次内实现还原熔炼产贵铅、氧化吹炼产金银合金。铜陵有色<sup>[14]</sup>采用卡尔多炉处理铜阳极泥,生产的多尔合金含金银量大于98%,银直收率达95%以上,熔炼渣含金0.0044%、含银0.48%。

#### 4.2.2 回转窑-湿法工艺

在回转窑-湿法工艺中,将阳极泥进行回转窑焙烧预处理,常用氧化焙烧或硫酸焙烧,再通过湿法浸出回收金、银、钯、铂等贵金属。焙烧过程中硒、碲、砷、锑等金属氧化物在适当温度下挥发,达到多种有价元素的分离和综合回收的目的。焙烧-湿法工艺大大缩短了生产周期,消除铅害,金、银回收率可明显提高,但废水产生量较大。

大冶有色<sup>[15]</sup>依托回转窑-湿法工艺,采用硫酸焙烧脱硒,后续采用氯化分金、氨浸分银、锌粉置换铂钯分离等湿法工艺,金、银回收率均可达99.0%,金、银、钯、铂直收率分别为97.0%、96.3%、70.0%、40.0%。中条山集团<sup>[16]</sup>采用回转窑-湿法工艺,金、银综合回收率均在98.5%以上,金、银直收率分别为92.5%、94.5%,金、银品位均在99.99%以上。

#### 4.2.3 选冶联合工艺

阳极泥经浮选流程后可大幅提高后续冶炼流程的处理效率,选冶联合工艺早期在美国、加拿大、俄罗斯、德国、日本等国均有应用,中国应用最早的是云南铜业股份有限公司。云南铜业<sup>[17]</sup>选冶联合工艺首先采用湿法冶金的方法分离铜阳极泥中的铜、硒、碲等元素,再用浮选法初步分离贵、贱金属,贵金属富集比达3以上;浮选获得含银40%~50%的精矿经分银炉熔炼,铸成金银合金阳极板进行电解,得到电银;再从银电解阳极泥中提取金、铂族金属等,金、银回收率可达96%以上。浮选得到的尾矿可进一步提取铅、锡等金属。该工艺流程对渣料适应性强,有效降低了分银炉火法冶炼的负荷,具有设备投资少、运行费用低、金银产品质量好等优点,不过仍存在工艺流程长、金银产品生产周期长等问题。

#### 4.2.4 全湿法工艺

全湿法工艺金银直收率高、生产周期短、综合回收好、生产灵活性好,但对原料适应性较差,废水处理成本高。全湿法工艺主要包括氧化浸出除铜碲、氯化浸出硒金、碱浸分铅、氨浸分银、银还原、铂钯精炼等流程。氧化浸出的氧化剂包括气相氧化剂<sup>[18,19]</sup> ( $O_2$ 、 $O_3$ )、液相氧化剂<sup>[20,21]</sup> ( $H_2O_2$ 、 $HNO_3$ )和固相氧化剂<sup>[22-24]</sup> ( $Na_2S_2O_8$ 、 $MnO_2$ 、 $Fe^{3+}$ ),同时微波、超声、加压等强化方式<sup>[22,25,26]</sup>可有效提高金属浸出率。

金的浸出一般采用氯化法,在浸出金的同时还可将银转变为氯化银沉淀。DONG等<sup>[20]</sup>采用 $NaClO_3$ 、 $NaCl$ 、 $H_2SO_4$ 对阳极泥浸出渣的金进行浸出,浸出率可达99.3%。氯酸钠浸金与通氯气浸金相比,具有浸出时间短、氯利用率高等优势,但氯酸钠价格较高,适用于预处理除铜、铅、锡的阳极泥浸渣。浸出液中的金采用二氧化硫、草酸、硫酸亚铁等还原,可获得纯度大于99.9%的金粉。

氯化法处理阳极泥时,银以氯化银形态留在浸渣中。采用氨浸浸出渣,渣中的银呈银氨络盐转入浸出液中,银浸出率可达97%~98%。浸出液中的银采用铁置换法、水合肼还原法等,可获得纯度99%以上的海绵银。

## 5 结论

有色冶炼过程产生的废渣含有铅、贵金属等贵金属,是宝贵的二次资源,对其进行综合利用是实现“双碳”战略目标的重要途径。铅回收工艺以火法为主,少量不适合火法处理的低品位物料采用湿法回收工艺,其中主流回收工艺为侧吹、底吹等熔池熔炼工艺,工艺流程简单,自动化程度高。阳极泥是回收贵金属的主要原料主要处理工艺包括火法工艺、焙烧-湿法工艺、选冶联合工艺和全湿法工艺,一般多种工艺联合处理。

## 参考文献

- [1] 王海北.我国二次资源循环利用技术现状与发展趋势[J].有色金属(冶炼部分),2019(9):1-11+17.
- [2] Kaya, M. Global Lead and Zinc Resources, Production and Secondary Industry. In: Kaya, M. (eds) Recycling Technologies for Secondary Zn-Pb Resources[J]. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham, 2003.
- [3] 我国发布十三种矿产资源全球储量评估数据[J].中国有色冶金,2023,52(4):111.
- [4] 李怀仁.从铜转炉烟尘中回收铅、铜、铋的工艺实践[J].云南冶金,2011,40(2):52-56.
- [5] 甘学龙.富氧侧吹炉熔池熔炼含铅二次物料的生产实践[J].有色金属(冶炼部分),2019(5):20-23.
- [6] 周忠跃,韦勇,韩开远.利用“双底吹炉”处理低品位复杂含铅物料的工业实践[J].云南冶金,2016,45(5):52-57.
- [7] 赵红梅,朱海成,韩冰莓,等.现代富氧顶吹炼铅工艺实践与原料适应能力[J].云南冶金,2015,44(1):40-44.
- [8] 焦志良,陈为亮,张旭,等.从二次含铅物料中湿法回收铅的研究现

状[J].湿法冶金,2014,33(2):90-93.

- [9] 姚根寿.从烟灰铅渣中提取三盐基硫酸铅的生产实践[J].湖南有色金属,2002(6):8-9.
- [10] 史清升,谢刚,李荣兴,等.还原-浸出法分离回收铜冶炼脱硒渣浮选尾矿中铅的研究[J].有色金属工程,2019,9(12):41-48.
- [11] 陈伟军.湿法炼锌铅银渣有价金属综合回收技术研究[J].中国金属通报,2020(7):88-89.
- [12] 王光忠,陈海军.铅阳极泥富氧底吹熔炼实践[J].湖南有色金属,2012,28(1):37-39.
- [13] 黄海飞,陈兰,黄健斌.铅阳极泥综合回收技术升级改造生产实践[J].中国有色冶金,2021,50(1):41-44+69.
- [14] 王爱荣,陈志刚,涂百乐.卡尔多炉处理铜阳极泥的生产实践[J].有色金属(冶炼部分),2014(8):18-21.
- [15] 房孟钊,赵浩然,方准.某有色金属公司铜阳极泥处理新工艺的开发和应用[J].硫磷设计与粉体工程,2022(1):21-27+35.
- [16] 杨得臣.铜阳极泥综合回收稀贵金属生产实践[J].当代化工研究,2023(2):126-128.
- [17] 王鹏程,章尚发,段建锋,等.铜阳极泥选冶联合工艺有价金属走向考察及改进建议[J].贵金属,2024,45(1):64-69.
- [18] LIU J, WANG S X, LIU C H, et al. Decopperization mechanism of copper anode slime enhanced by ozone[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021(15):531-541.
- [19] 徐海波,王勤波,李希.氧气在醋酸水溶液中的溶解度估算[J].聚酯工业,2005(5):18-21.
- [20] DONG Z L, JIANG T, XU B, et al. Comprehensive recoveries of selenium, copper, gold, silver and lead from a copper anode slime with a clean and economical hydrometallurgical process[J]. Chemical Engineering Journal, 2020(393):124762.
- [21] YANG H Y, LI X J, TONG L L, et al. Leaching kinetics of selenium from copper anode slimes by nitric acid-sulfuric acid mixture[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018,28(1):186-192.
- [22] LIU J, WANG S X, ZHANG Y T, et al. Synergistic mechanism and decopperization kinetics for copper anode slime via an integrated ultrasound-sodium persulfate process[J]. Applied Surface Science, 2022(589):153032.
- [23] 张腾,张善辉,贺东晓,等.铜阳极泥中硒铜银分离提取的基础条件研究[J].铜业工程,2022(4):57-61+76.
- [24] 章尚发,王冲,王华,等.铜阳极泥浸出铜的优化实验研究[J].中国有色冶金,2014,43(1):72-74+82.
- [25] RAO S, LIU Y, WANG D X, et al. Pressure leaching of selenium and tellurium from scrap copper anode slimes in sulfuric acid-oxygen media[J]. Journal of Cleaner Production, 2021(278):123989.
- [26] MIZUNO N, KOSAI S, YAMASUE E. Microwave-based extractive metallurgy to obtain pure metals: A review[J]. Cleaner Engineering and Technology, 2021(5):100306.