文章编号: 1004-0609(2014)01-0262-07

## 鼓风炉水淬铅冶渣的矿物特征

覃文庆,郑永兴,刘 维,孔 燕,韩俊伟,罗虹霖,刘三军

(中南大学 资源加工与生物工程学院,长沙 410083)

摘 要:通过 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜、热重差热分析仪以及化学分析对铅冶炼渣进行系统矿物特征研究。结果表明:铅冶炼渣中主要金属矿物为硅锌矿、锌黄长石、锌铁尖晶石、方铁矿以及金属铅。锌元素高度分散在玻璃渣相中,其中锌在硅酸盐中占 66.28%(质量分数),在铁酸盐中占 31.63%(质量分数),选矿回收有价金属锌需要以含锌矿物矿相重构为基础。金属铅与锌铁尖晶石伴生,可以采用强磁选回收锌铁尖晶石而富集金属铅。铅冶炼渣的水溶液为弱碱性,水溶液 pH 值与渣料的粒度大小有关。在强酸或强碱条件下,金属的溶解行为不同,控制碱性浸出条件可作为冶炼渣中铅选择性提取的有效方法。

关键词:铅冶炼渣;铅;锌;金属回收;矿物特征

中图分类号: TD952 文献标志码: A

# Mineralogical characterization of blast furnace slag quenched by water

QIN Wen-qing, ZHENG Yong-xing, LIU Wei, KONG Yan, HAN Jun-wei, LUO Hong-lin, LIU San-jun

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The mineralogical characterization of the lead smelter slag was studied by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscope (SEM), thermal analyzer and chemical analysis. The results show that the major constituents in the slag are willemite, hardystonite, franklinite, wustite and metallic Pb. Zinc is averagely distributed in glass matrix, in which the zinc silicate is 66.28% and the zinc ferrite is 31.63%. The mineral reconstruction should be carried out before zinc recovery by ore beneficiation or beneficiation-metallurgy process. Metallic lead is in the form of metallic Pb and associated with franklinite. Metallic lead is associated with franklinite, and therefore, its recovery can be achieved by recovering franklinite using high intensity magnetic separator. In addition, aqueous water of the lead smelter slag is weak alkaline, and pH value is related with particle size. Dissolution behavior of the valuable metal is different in a strong acid or alkaline environment. Alkaline leaching may be considered as an effective method of selective extraction of lead in the slag.

Key words: lead smelter slag; lead; zinc; metal recovery; mineralogical characterization

铅冶炼渣是经鼓风炉或液态高铅渣直接还原熔炼 后直接排除、水淬后的粒化渣,其含有铅、锌、铁、 银、铟等有价金属元素,若不经处理直接堆存势必造 成资源浪费<sup>[1-2]</sup>。另外,堆放的渣料经过风吹、雨淋后, 铅、锌、镉等重金属元素会不断地渗滤到土壤或地下 水中,对周围环境带来严重污染<sup>[3-6]</sup>。目前,铅冶炼渣 的处理工艺以烟化炉挥发为主,但在工艺生产过程中 需要加入大量的焦炭或者粉煤来强化金属的还原挥 发,势必造成能耗高、收尘系统复杂和粉尘污染等问 题<sup>[2,7]</sup>,尤其是在铅锌市场价格不景气时期,铅冶炼渣 不经处理直接水淬带来热量损失,堆存及填埋给周围 居民带来重金属污染问题。为此只有开发综合利用铅 冶炼渣中各有价组分的新技术,才能从根本上解决环 境污染问题,而问题解决的关键是对铅冶炼渣组成以

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51204210);国家"十二五"科技支撑计划资助项目(2012BAC12B04)

收稿日期: 2013-03-06; 修订日期: 2013-09-12

通信作者: 刘 维, 讲师, 博士; 电话: 13787007421; E-mail: xyzj2013@126.com

及物理化学性质的清晰认识[8-10]。

铅冶炼渣的矿物学特征研究报道较少,相关文献 [2,3,5]报道主要以考察锌在挥发中的行为以及渣中 有毒元素的环境活性为目的,而从再综合回收其有价 组分,特别是从回收铅、锌的角度进行的矿物学特征 研究鲜有报道。铅冶炼渣中通常含有 10%~20%(质量 分数)的锌,3%(质量分数)左右的铅<sup>[2]</sup>,实施该部分金 属的综合回收利用对缓解现战略有色金属资源紧缺状 况及国民经济的发展具有重要的意义。本文作者对一 种铅冶炼渣—鼓风炉水淬渣的工艺矿物学进行相关研 究,为选择和发展铅冶炼渣处理新工艺提供参考。

## 1 实验

#### 1.1 原料及性质

试验研究所用材料来自北方某大型铅锌冶炼有限 公司鼓风炉炼铅水淬渣,炉渣大多呈尖角形且较脆, 粒度在 2~20mm之间。均匀取料、制样后获得粒度< 74 μm 粉末样品,用于元素及物相分析,另取水淬渣 样品,直接用于制片、打磨、抛光,制成4cm×4cm 光片供扫描电镜测试。

水淬渣的 X 射线荧光素分析结果如表 1 所列,主 要元素化学分析结果如表 2 所列,铅、锌、铁的化学 物相分析结果如表 3~5 所列。由化学物相分析结果可 知,铅主要以金属铅的形式存在,锌主要以锌的硅酸 盐及铁酸盐形式存在,铁主要以铁酸锌及游离氧化亚 铁形式存在。

铅冶炼渣主要金属元素的粒度分布关系如图1所

#### 表1 水淬渣的 X 射线荧光分析结果

Table 1Element analysis of slag by X-ray fluorescencespectroscopy (mass fraction, %)

Zn	Fe	Pb	Cu	S	Р	As
18.79	23.48	0.999	0.0843	0.531	0.126	0.027
Sn	Co	Na	Ca	Mg	Al	Cl
0.118	0.0156	3.47	7.201	1.01	2.11	0.035
K	Ti	Cr	Mn	Rb	Si	
0.714	0.150	0.0860	0.863	0.003	9.202	

#### 表2 水淬渣主要化学元素分析结果

Table 2Chemical quantitative analysis of main elements inslag (mass fraction, %)

Pb	Zn	Fe	$\operatorname{SiO}_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO
1.65	18.50	27.48.	18.68	4.14	10.3	2.14

示由图 1 可知,铅、锌、铁均匀分布在渣中,传统的 矿物加工技术实现有价金属的高效回收较困难。

#### 表3 铅渣中铅的化学物相组成

Table 3	Phase	composition	of	lead	in	lead	slag
---------	-------	-------------	----	------	----	------	------

Constituent	Mass fraction of Pb%	Distribution rate/%
Lead	1.26	76.36
Oxide	0.2	12.12
Sulfate	0.12	7.27
Plumbojarosite	0.07	4.24
Total	1.65	100.00

#### 表4 铅渣中锌的化学物相组成

 Table 4
 Phase composition of zinc in lead slag

Constituent	Mass fraction of Zn%	Distribution rate/%
Zinc	0.03	0.16
Oxide	0.13	0.68
Sulfate	0.24	1.25
Silicate	12.68	66.28
Zinc ferrite	6.05	31.63
Total	19.13	100.00

#### 表5 铅渣中铁的化学物相组成

 Table 5
 Phase composition of iron in lead slag

Constituent	Mass fraction of Fe%	Distribution rate/%
Free oxide	11.34	41.27
Iron	0.38	1.38
Magnetite	0.88	3.20
Silicate	1.43	5.20
Zinc ferrite	13.45	48.94
Total	27.48	100.00



Fig. 1 Size distribution of main metal elements of lead smelter slag

#### 1.2 研究方法

多元素分析用 X 射线荧光分析仪,主要元素化学 分析用原子吸收分光光度计(AAS, supper-990, Beijing Purkinje General),采用化学物相法分析铅、锌和铁的 物相。采用 X 射线衍射分析仪(Germany Bruker-axs D8 Advance)及热重差热分析仪(Netzsch STA 449C)对冶 炼渣的矿物成分进行鉴定,由热重差热分析仪(温度范 围为 25~950 ℃,升温速度为 10 (°)/min)中放热峰对应 的温度点确定试验条件,在动态管式炉中对冶炼渣实 施加热处理,每次试验用样为 50 g,缓慢冷却后进行 XRD 分析。用扫描电镜(JEOL.LTD, JSM-6360LV)及 X 射线能谱仪(EDAX.LTD, EDX-GENESIS 60S)对光 片进行主要金属矿物赋存状态分析。

取烘干后的水淬渣在玛瑙研钵中研磨制取不同粒度大小的样品,每次试验用 20g样品,用蒸馏水做溶剂,在液固比为 10:1条件下溶解 36 h,每 2 h 测一次pH值,并取平均值,最终溶液用 ICP-AES(USA,波长: 165~1 050 nm;检测范围: 1×10<sup>-7</sup>~3×10<sup>-5</sup> g/L)测溶液中铅、锌、铁的含量。制取 2.0 mm 以下样品 20g,考察金属元素在不同pH值条件下的溶解性能<sup>[3]</sup>。用盐酸(pH 范围为 1.0~7.0)和氢氧化钠(pH 范围为 8.0~14.0)调整溶液的酸碱性,在液固比为 10:1,室温条件下作用 24 h,用 ICP-AES 测溶液中铅锌铁的含量。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 水淬渣主要矿物组成

图 2 所示为铅冶炼渣的 XRD 谱。由图 2 可知, 水淬渣的峰形较差,只有方铁矿及锌黄长石的衍射峰 清楚可见。由于水淬渣是高达 1 200 ℃的熔融渣快速



图 2 铅冶炼渣的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of lead smelter slag

冷却后得到的产物,故矿物结晶自形性极差,X射线 衍射结果不明显。

为查明水淬渣中矿物的主要组成,用热重差热分 析仪对其进行热处理并对管式炉中相同条件下所得样 品进行 X 射线衍射分析,试验结果如图 3~4 所示。由 图 3 可知,随着温度的不断提高,水淬渣中自由水与 结晶水不断蒸发,在图中显示出 TG 曲线呈缓慢下降 趋势,直至温度为 800 ℃,水淬渣的质量急剧下降, 这是渣中少量碳酸钙分解所致<sup>[9,11]</sup>。从 DSC 曲线可以 看出,水淬渣在加热过程中出现两个明显的放热峰, 其温度为 728 ℃和 860.31 ℃。图 4 中显示出当温度为 728 ℃时,锌黄长石的衍射峰增强以及硅锌矿、石英 衍射峰出现。由于硅锌矿形成温度约在 850 ℃以 上<sup>[12-14]</sup>,由此可推断,该放热峰是含锌矿物加热重结 晶所致而并非化学放热反应所致<sup>[15]</sup>。当温度为 860.31 ℃时,石英的衍射峰消失,说明该放热峰是石英与其 他物质发生化学反应所致。



图 3 铅冶炼渣在氩气环境中的 TG—DSC 曲线

Fig. 3 TG—DSC curves of lead smelter slags in argon



图 4 铅冶炼渣在不同焙烧温度下的 XRD 谱

**Fig. 4** XRD patterns of lead smelter slags at different roasting temperatures

由以上可知,铅冶炼渣的主要化学成分为硅锌矿、 锌黄长石、方铁矿、锌铁尖晶石以及石英等。

#### 2.2 主要金属矿物的赋存状态

图 5 所示为铅冶炼渣的背散射扫描电子显微图像 以及 EDS 能谱结果。图 5(a)展示了水淬渣的两种不同 的颜色,其中浅灰色是致密、不规则的玻璃体,灰白 色是镶嵌在玻璃体中的不规则块状物。由 EDS 能谱结 果可知,玻璃体是非结晶态的硅锌矿或晶型较差的锌 黄长石同时含有 Mg、Al、S 等杂质元素,块状物是锌 铁尖晶石同时含有 Mg、Si、Ca 等杂质元素。图 5(b) 所示为图 5(a)放大以后的背散射扫描电子显微图像, 清晰地反映出锌铁尖晶石呈块状或不规则椭圆形嵌布 在玻璃体中,其粒径在 150 µm 以下。图 5(c)展示针状 或长柱状浸染在玻璃体中,结合 EDS 能谱图结果及国 内外相关文献[14-17]报道可知,这些浸染物是方铁 矿。由于铅冶炼是在鼓风炉中进行的,还原性气氛使 得铁在高温下呈低价态存在,而高熔点的氧化亚铁使 其在 1 200 ℃下仍保持一定的几何形状。

#### 2.3 铅的损失形态

铅冶炼渣中铅的含量是衡量鼓风炉炉况的重要指标之一,查明铅的损失形态对进一步改善炉况以减少 铅损失带来的环境问题以及铅金属的回收利用具有重 要指导意义。图6显示渣中的铅主要是金属铅,呈白 色、不规则球状颗粒,粒径大小在20μm以下,与锌



图 5 主要金属矿物的背散射显微镜图谱与 EDS 能谱

Fig. 5 BSE microscope images ((a), (b), (c)) and EDS spectra of metallic minerals ((a'), (b'), (c'))





Fig. 6 BSE microscope image (a) and EDS spectrum of metallic lead (b)

铁尖晶石紧密共生。这是由于在高温条件下, 锌铁尖 晶石的大量生成使得炉渣的黏度增大, 铅沉降汇聚困 难导致部分铅裹夹于渣中。

#### 2.4 水淬渣的溶解性能

水淬渣通常被露天堆存或填埋处理,故进行溶解 性能试验测试可以预测废渣中重金属的环境行为以及 对渣中有价元素的湿法提取具有重要的指导意义。表 6中显示随着水淬渣粒度的减小,溶液的 pH 呈现略微 上升趋势,而金属的溶出量较少或基本不溶。水淬渣 在水溶液中呈现出弱碱性是由于渣中钙镁离子溶出的

**表 6** 水淬渣粒度对金属元素在纯水中溶出行为的影响 **Table 6** Effect of grind fineness of slag on leaching of metallic elements in water solution

Crind finanaca/um	pН	Solution metal content/(mg $\cdot$ L <sup>-1</sup> )			
Orma meness/μm		Pb	Zn		
<1 500	8.96	1.717	0.211 6		
<74	10.27	1.715	0.129 7		
<38	9.93	1.795	0.113 5		

结果,且随着粒度的减小,钙镁的暴露面积增大,与 水的作用能力增强<sup>[9,16]</sup>。

图 7 显示水淬渣中金属元素溶解性能与溶液 pH 值的变化关系。在 pH 值为 2.5~11 范围内,水淬渣中 铅、锌、铁基本不溶;当 pH 值大于 11 时,渣中铅的 溶出较明显,而铁在溶液中含量基本不变,这是由于 在强碱性环境中铁的氢氧化物不溶而铅的氢氧化物溶 解;当 pH 值小于 2.5 时,溶液中的锌、铁含量呈急剧 上升趋势,铅的含量也略微增加;直至 pH 值减小为 1.5 时,铅、锌和铁在溶液中的含量分别高达 28.17、 571.4 和 720.1 mg/L。



图 7 pH 值对水淬渣中金属元素溶出行为的影响 Fig. 7 Effect of pH on leaching of metallic elements in slag

### 2.5 影响铅冶炼渣中有价元素利用的矿物学因素

铅冶炼渣中通常有 10%~20%(质量分数)的锌, 3%(质量分数)左右的铅现不能被有效利用,前期矿物 学特征的研究对铅冶炼渣中有价元素的综合利用具有 重要的理论价值和现实意义。本研究结果表明,锌主 要以硅酸锌以及铁酸锌的形式存在,铁主要以游离氧 化亚铁及铁酸锌形式存在,铅主要为金属铅。

锌元素高度分散在玻璃渣相中,选矿回收有价金 属锌需以含锌矿物矿相重构为基础,文献[18-21]中曾 报道用硫化焙烧以及水热硫化的方法提取有价金属铅 锌。硫化焙烧是将铅锌冶炼渣中分散态的铅锌转化为 铅锌硫化矿物,再通过磨矿浮选的方法回收矿相重构 后的铅锌硫化矿物。水热硫化是根据硫磺与铅锌在水 溶液中能够发生歧化反应,通过加压釜加压来增加硫 化物的结晶粒度,最终采用磨矿浮选的方法达到重构 后的硫化铅锌矿物与脉石矿物分离的目的。

金属铅主要与锌铁尖晶石共生,后者呈块状或不 规则椭圆形嵌布在玻璃体中,其粒径在150 µm 以下, 可以采用强磁选机磁选回收锌铁尖晶石而富集金属 铅,为冶炼渣中铅的回收及铅对周围环境的无毒害处 理提供新方法。

铅冶炼渣的水溶液为弱碱性,溶液 pH 值与渣料 粒度大小有关。在酸性环境中,大量的锌、铁溶出, 由于锌、铁元素高度分散在玻璃渣相中,随着酸用量 的加大,势必产生大量的硅胶,致使酸浸回收锌、铁 工艺困难。在碱性环境中,大量的铅溶出而锌、铁基 本不溶,故控制碱性浸出条件可作为渣中铅选择性提 取的有效方法。

## 3 结论

 1) 铅冶炼渣主要金属矿物为硅锌矿、锌黄长石、 锌铁尖晶石、方铁矿以及金属铅。金属矿物自形性极 差,晶粒细小而散乱,主要以无定形玻璃体形式存在。

 2) 锌元素高度分散在玻璃渣相中,选矿方法回收 有价金属锌需以含锌矿物矿相重构为基础。

3) 锌铁尖晶石的生成导致冶炼渣的黏度增高,使得金属铅在鼓风炉还原熔炼中沉降汇聚困难而被裹夹 在渣中,这是金属铅损失的主要原因。铅金属与锌铁 尖晶石伴生,可以采用强磁选回收锌铁尖晶石而富集 金属铅。

4) 铅冶炼渣水溶液为弱碱性,酸碱性与水淬渣的 粒度大小有关。在强碱性条件下,铅离子大量溶出而 锌铁基本不溶,控制碱性浸出条件可作为选择性提取 渣中铅的有效方法。

#### REFERENCES

 [1] 王淀佐, 邱冠周, 胡岳华. 资源加工学[M]. 北京: 科学出版 社, 2005: 5-8.

WANG Dian-zuo, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua. Resources processing[M]. Beijing: Science Press, 2005: 5-8.

 [2] 彭容秋,任鸿九,张训鹏.铅锌冶金学[M].北京:科学出版 社,2003:17-20.

PENG Rong-qiu, REN Hong-jiu, ZHANG Xun-peng. Metallurgy of lead and zinc[M]. Beijing: Science Press, 2003: 17–20.

- [3] de ANDRADE LIMA L, BERNARDEZ L. Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189: 692–699.
- [4] ETTLER V, JOHAN Z, KŘÍBEK B, ŠEBEK O, MIHALJEVIČ M. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb Smelter, Namibia[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24: 1–15.
- [5] 郭朝晖,程 义,柴立元,宋 杰.有色冶炼废渣的矿物学特

征与环境活性[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(6): 1100-1102.

GUO Chao-hui, CHENG Yi, CHAI Li-yuan, SONG Jie. Mineralogical characteristics and environmental availability of non-ferrous slag[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(6): 1100–1102.

- [6] DELLISANTI F, ROSSI P L, VALDRÈ G. Mineralogical and chemical characterization of Joule heated soil contaminated by ceramics industry sludge with high Pb contents[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 83: 89–98.
- [7] SCHOUKENS A F, DNTON G M, JONES R T. Pilot-plant production of Prime Western grade zinc from lead blast-furnace slags using the Enviroplas process[C]//Third International Symposium, Recycling of Metals and Engineered Materials. Warrendale, Penn: TMS, 1995: 857–868.
- [8] GBOR P K, MOKRI V, JIA C Q. Characterization of smelter slags[J]. Journal of Environmental Science & Health Part A, 2000, 35: 147–167.
- [9] SHEN H, FORSSBERG E, NORDSTRÖM U. Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2004, 40: 245–271.
- [10] 邓 形,凌云汉.含钴铜转炉渣的工艺矿物学[J].中国有色 金属学报,2001,11(5):881-885.
   DENG Tong, LING Yun-han. Process mineralogy of cobalt-bearing copper converter slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 881-885.
- [11] WALIGORA J, BULTEEL D, DEGRUGILLIERS P, DAMIDOT D, POTDEVIN J, MEASSON M. Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach[J]. Materials Characterization, 2010, 61: 39–48.
- [12] 张玉成,邓金侠,陈 骏,于然波,刑献然. 锌氧化矿强碱浸出的预处理过程及物相演变[J]. 中国稀土学报, 2010, 28: 777-778.

ZHANG Yu-cheng, DENG Jin-xia, CHEN Jun, YU Ran-bo, XING Xian-ran. Preprocessor procedure and phase transformation of zinc oxides in strong alkali[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28: 777–778.

- [13] 李 艳, 华一新, 林祚彦. 硅酸锌合成新工艺[J]. 材料与冶金 学报, 2007, 6(3): 224-229.
  LI Yan, HUA Yi-xin, LIN Zuo-yan. A novel process for synthesis of zinc silicate[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2007, 6(3): 224-229.
- [14] JAK E, ZHAO B, HAYES P C. Experimental study of phase equilibria in the "FeO"-ZnO-(CaO+ SiO<sub>2</sub>) system with the CaO/SiO<sub>2</sub> weight ratio of 0.71 at metallic iron saturation[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33: 865–876.
- [15] PETRESCU S, CONSTANTINESCU M, ANGHEL E, ATKINSON I, OLTEANU M, ZAHARESCU M. Structural and

physico-chemical characterization of some soda lime zinc alumino-silicate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358: 3280–3288.

- [16] SOBANSKA S, LEDÉSERT B, DENEELE D, LABOUDIGUE A. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2000, 331: 271–278.
- [17] SEIGNEZ N, GAUTHIER A, BULTEEL D, BUATIER M, RECOURT P, DAMIDOT D, POTDEVIN J. Effect of Pb-rich and Fe-rich entities during alteration of a partially vitrified metallurgical waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149: 418-431.
- [18] ZHANG Y, YU X, LI X. Zinc recovery from franklinite by sulphation Roasting[J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 211–214.
- [19] LI Y, WANG J, WEI C, LIU C X, JIANG J B, WANG F. Sulfidation roasting of low grade lead-zinc oxide ore with

elemental sulfur[J]. Minerals Engineering, 2010, 23: 563-566.

[20] 姜 涛,董海刚,郭宇峰,刘水石,邱冠周.初级富钛料矿相 重构法制取人造金红石[EB/OL]. http://www.docin.com/ p-484042161.html.
JIANG Tao, DONG Hai-gang, GUO Yu-feng, LIU Shui-shi, QIU

Guan-zhou. Production of synthetic rutile from primary titanium-rich materials by mineralogical reconstruction[EB/OL]. http://www.docin.com/p-484042161.html.

[21] 廖基强,魏 昶,李存兄,徐红胜,邓志敢.高硅氧化锌矿水 热硫化实验研究[D]. 矿治,2011,20(4):65-68.
LIAO Ji-qiang, WEI Chang, LI Cun-xiong, XU Hong-sheng, DENG Zhi-gan. Experimental study on hydrothermal sulphidation of high silicon zinc oxide ore[J]. Mine and Metallurgy, 2011, 20(4): 65-68.

(编辑 李艳红)