



## NaCl-HCl 体系浸出铅渣中铅的动力学分析

杨利姣<sup>1</sup>, 陈南春<sup>1</sup>, 钟夏平<sup>2</sup>, 解庆林<sup>3</sup>, 高 军<sup>4</sup>, 郎耀秀<sup>5</sup>, 刘长淼<sup>6</sup>, 吴照洋<sup>6</sup>

- (1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院 省部共建广西有色金属及特色材料加工国家重点实验室培育基地 广西矿冶与环境科学实验中心, 桂林 541004;
2. 广西科学院 应用物理研究所, 南宁 530000;
3. 桂林理工大学 环境科学与工程学院, 桂林 541004;
4. 广西金山钢锗冶金化工有限公司, 河池 547200;
5. 河池学院 化学与生物工程学院, 宜州 546300;
6. 中国地质调查局 郑州矿产综合利用研究所, 郑州 450000)

**摘 要:** 以浸出温度、NaCl 浓度、颗粒粒度和液固比对铅浸出率影响的实验条件和数据为基础, 建立 NaCl-HCl 体系, 采用液-固多相反应的收缩核模型, 系统分析了铅渣中铅的浸出动力学过程。结果表明: 根据实验数据求出浸出反应的宏观动力学方程, 计算得到表观活化能为 45.239 kJ/mol, 说明该体系浸出过程受表面化学反应控制; 在实验选取的参数范围内, 增大 NaCl 浓度、浸出温度和液固比以及减小颗粒粒度均有利于提高铅的浸出率。

**关键词:** NaCl-HCl 体系; 铅渣; 铅; 浸出; 动力学

中图分类号: TF803.21

文献标志码: A

## Kinetics analysis of leaching lead from lead residue in NaCl-HCl solution

YANG Li-jiao<sup>1</sup>, CHEN Nan-chun<sup>1</sup>, ZHONG Xia-ping<sup>2</sup>, XIE Qing-lin<sup>3</sup>, GAO Jun<sup>4</sup>,  
LANG Yao-xiu<sup>5</sup>, LIU Chang-miao<sup>6</sup>, WU Zhao-yang<sup>6</sup>

- (1. Ministry-Province Jointly-Constructed Cultivation Base for State Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Guangxi Scientific Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environment, College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;
2. Institute of Applied Physics, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530000, China;
3. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;
4. Guangxi Jinshan Indium and Germanium Chemical Metallurgy Co.Ltd., Hechi 547200, China;
5. College of Chemical and Biological Engineering, Hechi University, Yizhou 546300, China;
6. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization, Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** In order to provide a theoretical basis to improve the leaching rate of lead in lead residue, the kinetics of leaching lead in NaCl-HCl solution were investigated with the shrinking core model for the reaction of liquid-solid. The effects of temperature, brine concentration, particle size and liquid-solid ratio on the leaching lead were studied. The results show that the leaching process is controlled by the surface chemical reaction, and the apparent activation energy is

**基金项目:** 矿产资源高效综合利用技术与实用化研究(12120113088200); 广西科技攻关项目(11107003-4, 14124004-5-5); 广西矿冶与环境科学实验中心资助项目(KH2011YB001)

**收稿日期:** 2014-08-16; **修订日期:** 2015-01-16

**通信作者:** 陈南春, 教授; 电话: 0773-5896972; E-mail: cnc@glut.edu.cn

determined to be 45.239 kJ/mol. The kinetics equation can be expressed by a semi-empirical equation according to the experimental data. The leaching speed and the leaching rate of lead are increased by increasing the brine concentration, temperature, liquid-solid ratio and decreasing the particle size of sample.

**Key words:** NaCl-HCl system; lead residue; lead; leaching; kinetics

随着铅消耗量增长, 铅矿资源日益枯竭, 从二次含铅物料中回收铅引起世界各国广泛关注。含铅物料包括含铅浸出渣、含铅烟尘和铅蓄电池废渣等, 既是污染环境的有害物质, 同时又是综合回收有价金属的二次资源<sup>[1]</sup>。目前, 从含铅物料中湿法回收铅的方法主要有氯盐法<sup>[2-4]</sup>、碱浸法<sup>[5-6]</sup>和碳酸化转化法<sup>[7-8]</sup>等。张亚莉等<sup>[9]</sup>采用氯盐一步法浸出氧化锌贫矿提锌渣中铅和银, 铅的浸出率达到 95%左右。韦岩松等<sup>[10]</sup>研究硝酸浸出法从锑精矿除铅渣中回收铅, 铅的浸出率达到 94%。刘清等<sup>[11]</sup>提出氢氧化钠浸出-两步沉淀法从贫杂氧化锌矿中制备铅锌精矿新工艺, 得到铅含量为 78%(质量分数)的铅精矿, 达到行业标准。ZHU 等<sup>[12]</sup>研究化学转化法用碳酸铵和碳酸钠从废铅渣中回收铅, 然后用过热分解法得到铅氧化物, 铅回收率达 98%。

有关铅回收的研究已经很多, 但是关于含铅浸出渣浸出动力学研究较少。DRAGAN 等<sup>[13]</sup>研究发现, 硫酸铅在氯化钙-氯化镁体系中浸出同时受扩散和化学反应控制; 齐美富等<sup>[14]</sup>研究废铅酸蓄电池中铅膏在 HCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 体系中浸取铅的动力学, 发现其属于固膜扩散控制过程。本文作者在大量试验研究基础上, 对比其他浸出方法, 发现 NaCl-HCl 体系对湿法炼锌过程中产生的铅渣具有很好的浸出效果; 通过考察各因素对铅浸出率的影响, 发现可以用液-固多相反应的收缩核模型来分析其浸出过程动力学, 以寻找强化浸出过程的措施。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验原料为广西某炼锌厂的冶锌酸浸渣, 又称为铅渣, 其主要化学成分和 XRD 谱分别见表 1 和图 1。由表 1 可知, 铅渣含铅量较高, 而图 1 物相分析结果表明, 铅的存在形式主要为硫酸铅。

### 1.2 实验方法

本实验中进行温度、氯盐浓度、粒度和液固比 4 个因素实验。实验在 500 mL 圆底烧瓶中进行, 按一

表 1 铅渣主要成分分析

Table 1 Main composition of lead slag

w/%					w/10 <sup>-6</sup>
Pb	Fe	Zn	Cu	Sb	Ag
36.86	5.61	0.86	1.12	0.89	219

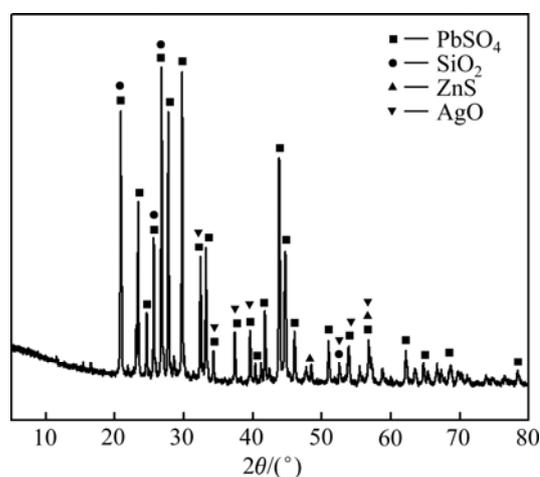


图 1 铅渣 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of lead slag

定液固体积质量比加入 NaCl 溶液, 在磁力搅拌器上加热搅拌, 达到预热温度后, 加入实验原料, 用 15% 盐酸溶液调节 pH 值为 1.0~1.5。反应结束后, 进行热过滤, 滤饼用热 NaCl 溶液洗涤 2~3 次。采用 EDTA 滴定法测定浸出液中铅离子质量浓度。

### 1.3 动力学分析

铅渣中的铅主要以 PbSO<sub>4</sub> 形式存在, 氯盐浸出铅的反应为



PbSO<sub>4</sub> 在 NaCl-HCl 体系中浸出是复杂的液-固多相反应过程, 浸出反应首先在固体颗粒表面发生, 随着反应进行, 反应逐渐向固体颗粒中心收缩, 未反应核缩小。因此, 氯化钠浸出铅渣过程可由未反应核收缩模型来描述。浸出过程主要由液相传质、固膜扩散以及表面化学反应 3 个步骤组成, 在控制高速搅拌条

件下, 可以忽略液相传质(外扩散)对浸出速率的影响, 浸出速率取决于固膜扩散或表面化学反应<sup>[15]</sup>。根据未反应核收缩模型<sup>[16]</sup>, 如果表面化学反应是整个浸出过程的控制步骤, 那么反应速率遵循以下方程:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k_r t \quad (3)$$

式中:  $\alpha$  为铅浸出率,  $k_r$  为化学反应速率常数,  $t$  为反应时间。

如果固膜扩散是整个浸出过程的控制步骤, 那么反应速率遵循以下方程:

$$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k_d t \quad (4)$$

式中:  $\alpha$  为铅浸出率,  $k_d$  为扩散速率常数,  $t$  为反应时间。

式(3)和(4)中左边与反应时间  $t$  呈线性关系, 直线的斜率为反应速率常数  $k_r$  或  $k_d$ , 而反应速率常数与温度的关系, 可根据阿累尼乌斯公式来表示:

$$k = A \exp[-E_a/(RT)] \quad (5)$$

式中:  $k$  为不同温度下反应速率常数,  $A$  为频率因子 ( $s^{-1}$ ),  $E_a$  为活化能 ( $J/mol$ ),  $R$  为摩尔气体常数 [ $J/(mol \cdot K)$ ],  $T$  为绝对温度 ( $K$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度变化对铅浸出过程的影响

固定条件为: NaCl 溶液 300 g/L, 铅渣粒度 0.106~0.075 mm, 液固比 10:1, 用 HCl 溶液调节 pH 值为 1.0~1.5。考察浸出温度变化对 Pb 浸出率的影响, 其结果如图 2 所示。

温度对铅浸出率有很大影响, 在同一温度下 Pb 浸出率随时间延长明显增大, 最后趋于不变; 在同一时间下, 温度越高, 铅浸出率越大。当温度从 60 °C 升高到 90 °C 时, 铅平衡浸出率由 60.50% 增大为 90.10%。温度升高, 浸出剂向固体颗粒表面扩散速度加大, 化学反应速率加快<sup>[9]</sup>;  $PbSO_4$  在 NaCl 溶液中溶解度迅速增加, 避免  $PbCl_2$  结晶析出, 降低浸出黏度, 进一步加快化学反应速率<sup>[17]</sup>。

将不同温度下铅浸出率数据分别代入式(3)、(4)进行拟合(见图 3), 发现  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  与时间  $t$  的线性关系明显优于  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ , 因此, 可以认为铅在 NaCl-HCl 体系中的浸出受表面化学反应控制, 而非固膜扩散控制。

以  $\ln k$  对  $T^{-1}$  作图(见图 4)得到一条直线, 直线的斜率为  $(-E_a/R)$ 。由此直线方程求出浸出反应的表现活

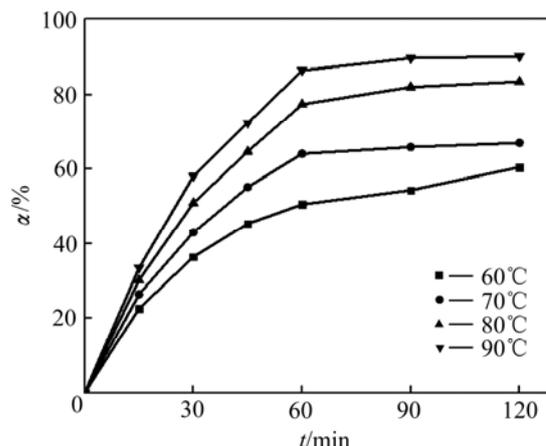


图 2 温度变化对铅浸出率影响

Fig. 2 Effect of temperature on leaching rate of lead

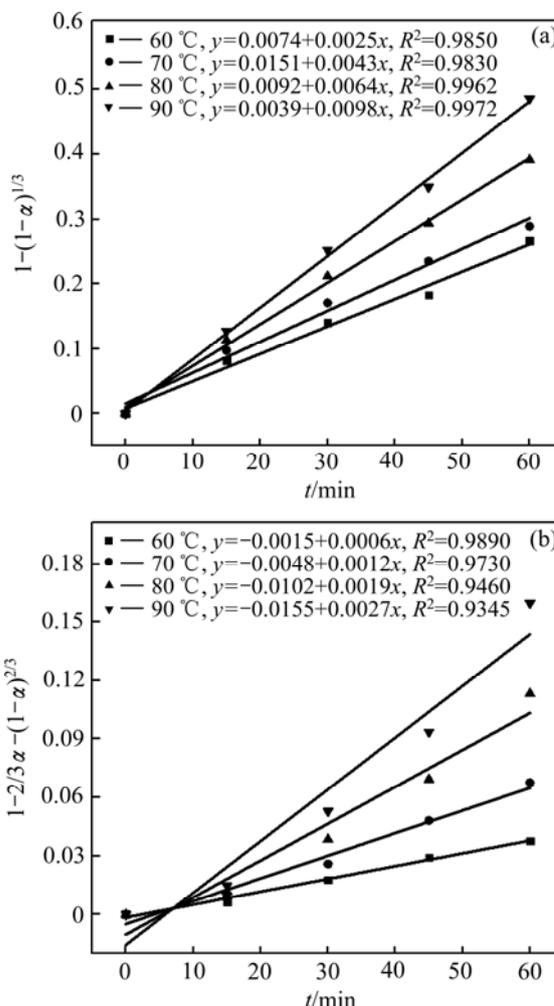


图 3 不同温度下  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  和  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$  与  $t$  关系

Fig. 3 Relationships between  $1-(1-\alpha)^{1/3}$ (a) and  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ (b) and time at different temperatures

化能为  $E_a=45.293 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_a > 42 \text{ kJ/mol}$ , 进一步验证浸出铅的过程为表面化学反应控制过程<sup>[18]</sup>。

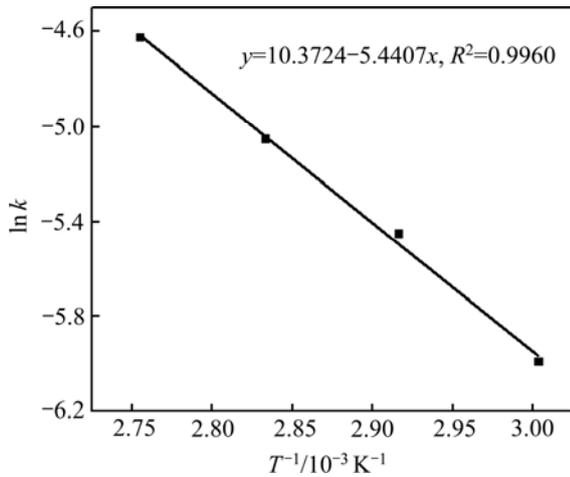


图4 浸出铅 Arrhenius 图

Fig. 4 Arrhenius plot of reaction rate against reciprocal of temperature

2.2 NaCl 浓度变化对铅浸出过程的影响

固定条件为：铅渣粒度 0.106~0.075 mm，液固比 10:1，温度 90 °C，用 HCl 溶液调节 pH 值为 1.0~1.5。考察了 NaCl 浓度变化对 Pb 浸出率的影响，其结果如图 5 所示。

在同一 NaCl 浓度下，铅浸出率随浸出时间延长而增大；在同一浸出时间下，NaCl 浓度越大铅浸出率越高，NaCl 浓度从 150 g/L 升到 300 g/L 时，铅的平衡浸出率由 47.54%增大到 91.14%。这是由于络合剂  $Cl^-$  浓度越大，越有利于反应(2)向生成络合物  $[PbCl_4]^{2-}$  的方向进行，铅浸出率越大<sup>[19]</sup>。将不同 NaCl 浓度下铅浸出率数据代入式(3)进行线性拟合(见图 6)，其结果与表面化学反应控制模型相吻合。

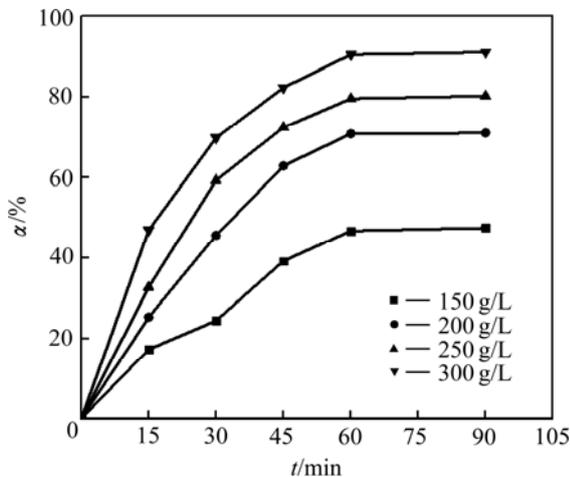


图5 NaCl 浓度变化对 Pb 浸出率影响

Fig. 5 Effect of NaCl concentration on leaching rate of lead

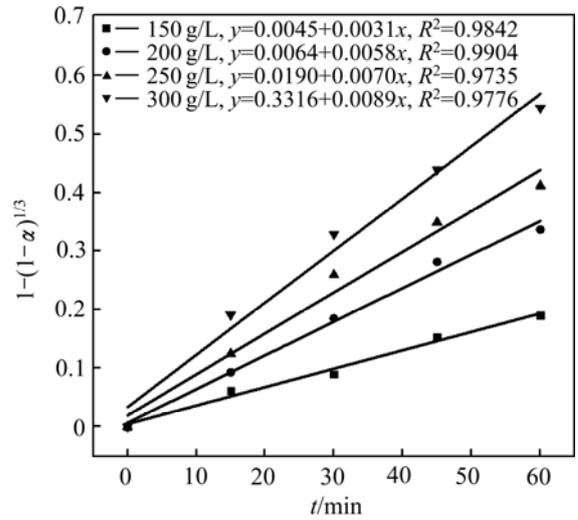


图6 不同 NaCl 浓度下  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  与时间关系

Fig. 6 Relationship between  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  and time at different NaCl concentrations

2.3 铅渣粒度变化对铅渣浸出过程的影响

固定条件为：NaCl 溶液 300 g/L，液固比 10:1，温度 90 °C，用 HCl 溶液调节 pH 值为 1.0~1.5。考察铅渣粒度变化对 Pb 浸出率( $\alpha$ )的影响，结果如图 7 所示。

在同一粒度下，随着浸出时间延长，铅浸出率逐渐增大；在同一浸出时间下，粒度越小铅浸出率越高，当粒度从 180~250  $\mu m$  减小至 75~106  $\mu m$  时，铅的平衡浸出率由 70.79%升高到 91.14%。这是因为浸出速率与原料比表面积成正比<sup>[20]</sup>，颗粒越小，比较面积越大，铅的反应速率和浸出率越大。将不同 NaCl 浓度下铅浸出率数据代入式(3)进行线性拟合(见图 8)， $1-(1-\alpha)^{1/3}$  与时间  $t$  呈很好的线性关系。

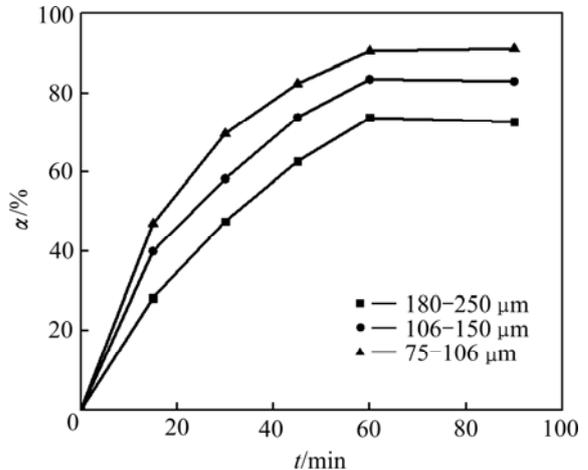


图7 铅渣粒度变化对 Pb 浸出率影响

Fig. 7 Effect of particle size on leaching rate of lead

### 2.4 液固比变化对铅渣浸出过程的影响

固定条件为: NaCl 溶液 300g/L, 铅渣粒度 75~106 μm, 温度 90 °C, 用 HCl 溶液调节 pH 值为 1.0~1.5。考察了液固比变化对 Pb 浸出率的影响, 其结果如图 9 所示。

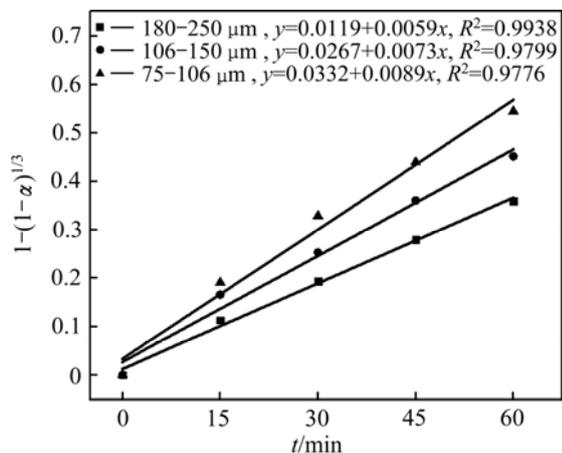


图 8 不同粒度下  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  与时间关系  
 Fig. 8 Relationship between  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  and time at different particle sizes

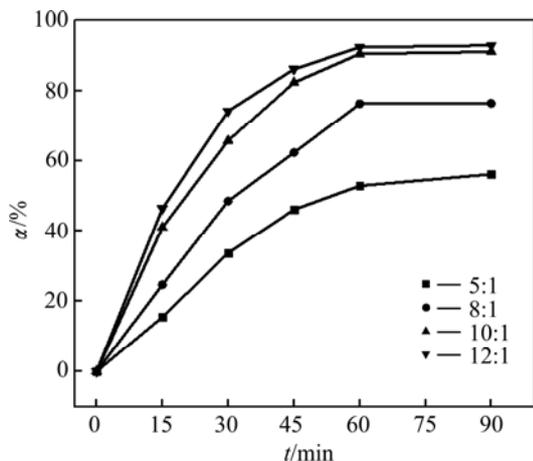


图 9 不同时间下液固比变化对 Pb 浸出率影响  
 Fig. 9 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate of lead at different time

在同一液固比下随着浸出时间延长铅的浸出率逐渐增大; 在同一浸出时间下, 液固比越大, 铅的浸出率越高, 液固比从 5:1 增大至 10:1 时, 铅的平衡浸出率由 56.23% 升高到 91.14%。液固比较大时, 可以减小溶液黏度和溶剂扩散阻力, 铅浸出率较高且易于过滤; 而液固比较小时, 因不能满足反应的化学计量比, 铅浸出率较低。将不同液固比下铅浸出率数据代入式 (3) 进行线性拟合 (见图 10),  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  与时间  $t$  呈很好的线性关系, 验证了铅在 NaCl-HCl 体系中的浸出受未反应收缩核表面化学反应控制。

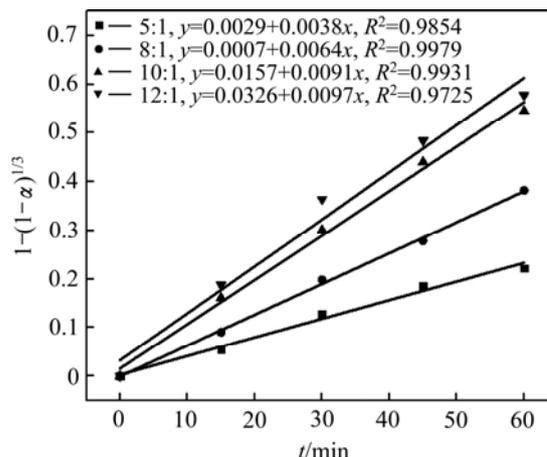


图 10 不同液固比下  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  与时间关系  
 Fig. 10 Relationship between  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  and time at different liquid-solid ratios

### 2.5 浸出前后渣样物相组成和表面特征

图 11 所示为铅渣和浸出渣的 XRD 谱。从图 11 的 XRD 测试结果可以看出, 浸出前铅渣主要物相为  $PbSO_4$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnS$ , 浸出后  $PbSO_4$  相消失, 表明大部分硫酸铅已被浸出。图 12 所示为浸出前后铅渣和浸出渣的 SEM 像。由图 12 可看出, 浸出前铅渣颗粒表面较光滑、棱角分明<sup>[21]</sup>; 浸出后, 渣样颗粒表面粗糙, 且棱角被侵蚀消失, 样品表面反应是表面化学反应过程, 这与动力学分析结果一致。

### 2.6 浸出动力学方程的确定

根据上述各影响因素的研究结果, 对于所研究的体系, 其动力学方程可表示为式 (3), 式中  $k_f$  可以表示为<sup>[22]</sup>

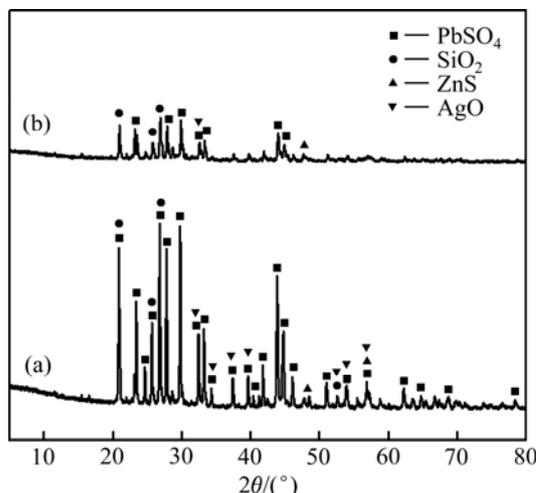


图 11 铅渣和浸出渣的 XRD 谱  
 Fig. 11 XRD patterns of lead residue(a) and leaching residue(b)

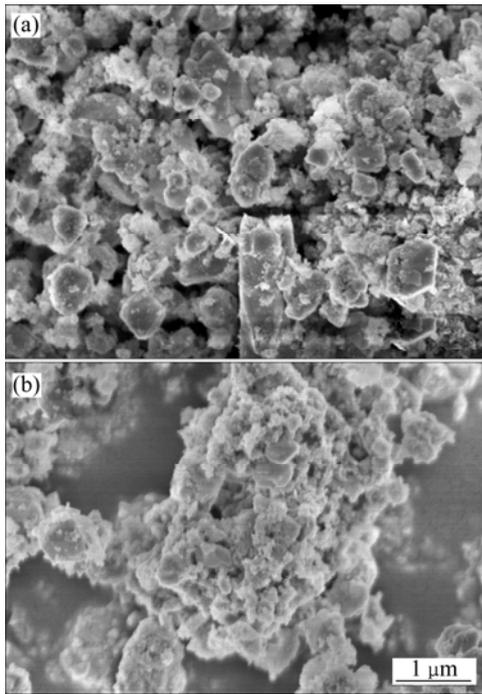


图 12 铅渣和浸出渣的 SEM 像

Fig. 12 SEM images of lead residue(a) and leaching residue(b)

$$k_r = k_0 c_{\text{NaCl}}^a d^b (s/l) \exp[-E_a / (RT)] \quad (6)$$

将上式代入式(3), 得到半经验公式

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k c_{\text{NaCl}}^a d^b (s/l)^c \exp\left[\frac{-E_a}{RT} t\right] \quad (7)$$

就不同的 NaCl 浓度而言, 当其他条件固定时, 式(7)可以改写成式(8)所示形式。

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_0 c_{\text{NaCl}}^a t \quad (8)$$

对式(8)两边进行微分并取对数可得

$$\ln d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] / dt = \ln k_0 + a \ln c_{\text{NaCl}} \quad (9)$$

以  $\ln c_{\text{NaCl}}$  为横坐标,  $\ln d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] / dt$  为纵坐标作线性拟合, 如图 13 所示, 该直线斜率即为 NaCl 的反应级数  $a$ ,  $a=1.469$ 。同理, 分别以  $\ln d$ 、 $\ln(s/l)$  为横坐标,  $\ln d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] / dt$  为纵坐标作线性拟合(见图 14 和 15), 可分别求出铅渣粒度的反应级数  $b=-0.469$ , 液固比的反应级数  $c=-2.112$ 。

将上述求出的  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $E_a$  代入式(7), 再用式(7)拟合图 3、5、7、8 中各直线, 可求得  $k_0$  的统计值为  $1.73 \times 10^{-2}$ 。由以上可以确定在 NaCl-HCl 体系中铅渣中铅的浸出动力学方程可表示为

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 1.73 \times 10^{-2} c_{\text{NaCl}}^{1.469} d^{-0.469} (s/l)^{-2.112} \exp\left\{\frac{-45293}{(RT)} t\right\} \quad (10)$$

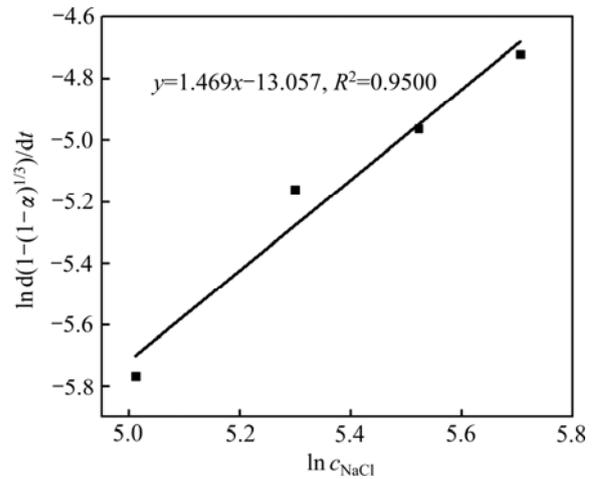


图 13  $\ln d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] / dt$  与  $\ln c_{\text{NaCl}}$  关系图

Fig. 13 Plot of  $\ln d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] / dt$  against  $\ln c_{\text{NaCl}}$

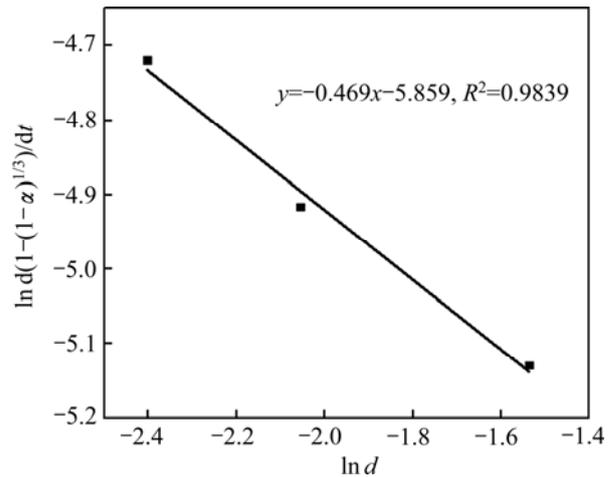


图 14  $\ln d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] / dt$  与  $\ln d$  关系图

Fig. 14 Plot of  $\ln d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] / dt$  against  $\ln d$

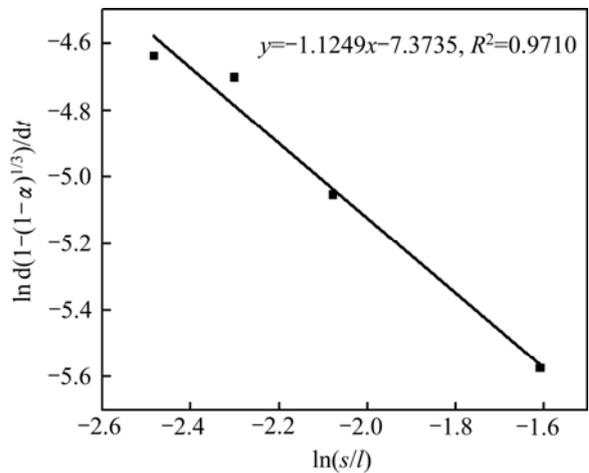


图 15  $\ln d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] / dt$  与  $\ln (s/l)$  关系图

Fig. 15 Plot of  $\ln d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] / dt$  against  $\ln (s/l)$

### 3 结论

1) 在 NaCl 浓度 300 g/L、液固比 10:1、浸出温度 80 °C 条件下, 浸出反应 60 min, 铅浸出率达到 91.14%。在实验选取的参数范围内, 增大 NaCl 浓度、提高浸出温度、增大液固比、减小铅渣粒度和延长浸出时间均有利于提高铅的浸出率。

2) 在 NaCl-HCl 体系中, 铅渣中铅的浸出过程可用未反应收缩核模型来表示, 反应速率受表面化学反应控制, 表观活化能为 45.293 kJ/mol, 其宏观动力学方程可表示为  $1-(1-\alpha)^{1/3}=1.73 \times 10^{-2} c_{\text{NaCl}}^{1.469} d^{-0.469} (s/l)^{-2.112} \exp\{-45293E/(RT)\} t$ 。

### REFERENCES

- [1] 焦志良, 陈为亮, 张旭. 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.  
JIAO Zhi-liang, CHEN Wei-liang, ZHANG Xu. Current situation of recovery lead from secondary lead-containing materials by hydrometallurgical technology[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(2): 90-93.
- [2] 唐秋香. 从锌烟灰中浸出锌和铅的试验研究[J]. 湿法冶金, 2013, 32(5): 302-304.  
TANG Qiu-xiang. Test study on leaching of zinc and lead from zinc fume dust[J]. Hydrometallurgy of China, 2013, 32(5): 302-304.
- [3] 徐辉, 颜文斌, 张传宝, 高峰, 易静, 华骏. 从冶锌酸浸渣中回收铅、锌的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(6): 78-81.  
XU Hui, YAN Wen-bin, ZHANG Chuan-bao, GAO Feng, YI Jing, HUA Jun. Study on recovery of Pb and Zn from acid-leaching residue[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(6): 78-81.
- [4] 彭国敏, 俎小凤, 张福元. 酸浸渣综合回收浸铅工艺研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(1): 52-54.  
PENG Guo-min, ZU Xiao-feng, ZHANG Fu-yuan. Study on leaching process of lead from acid residue [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(1): 52-54.
- [5] AMIN A S, ABDALLAH M, OMAR A A. Hydrometallurgical treatment of Egyptian zinc-lead oxide ore[J]. Modelling, Measurement & Control, 1995, 49(1/3): 1-12.
- [6] FERRACIN L C, CHACON-SANHUEZA A E, DAVOGLIO R A, ROCHA L O, CAFFEU D J, FONTANETTI A R, ROCHA-FILHO R C, BIAGGIO S R, BOCCHI N. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electro hydrometallurgical process[J]. Hydrometallurgy, 2002, 65(2/3): 137-144.
- [7] 张福元, 俎小凤, 彭国敏. 沉淀转化法综合回收酸浸渣中铅的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(1): 40-59.  
ZHANG Fu-yuan, ZU Xiao-feng, PENG Guo-min. Study on process of recovering lead from acid leaching residue by precipitation transformation method[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(1): 40-59.
- [8] 任兴丽, 蒋兴荣, 朱复跃. 回收铅渣中碳酸铅工艺条件研究[J]. 河北化工, 2012, 35(9): 43-44.  
REN Xing-li, JIANG Xing-rong, ZHU Fu-yue. Research on process conditions of recovering lead carbonate from lead slag[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2012, 35(9): 43-44.
- [9] 张亚莉, 于先进, 李小斌. 氧化锌贫矿提锌渣中铅和银的氯盐一步浸出[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 296-330.  
ZHANG Ya-li, YU Xian-jin, LI Xiao-bin. Leaching of silver and lead by chloride simultaneously from residue after zinc extraction of low-grade zinc oxide ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 296-330.
- [10] 韦岩松, 黎铨海, 马宸. 硫化铜氧化酸浸与常规酸浸的动力学比较[J]. 金属矿山, 2014, 43(3): 165-170.  
WEI Yan-song, LI Xuan-hai, MA Chen. Kinetics comparison of oxidizing acid leaching and conventional acid leaching of indium sulfide[J]. Metal Mine, 2014, 43(3): 165-170.
- [11] 刘清, 赵由才, 招国栋. 氢氧化钠浸出-两步沉淀法制备铅锌精矿新工艺[J]. 湿法冶金, 2010, 29(1): 32-36.  
LIU Qing, ZHAO You-cai, ZHAO Guo-dong. A novel process for preparation of zinc and lead concentrates by alkaline leaching and precipitation[J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(1): 32-36.
- [12] ZHU X F, YANG J K, GAO L X, LIU J W, YANG D N, SUN X J, ZHANG W, WANG Q, LI L, HE D S, KUMAR R V. Preparation of lead carbonate from spent lead paste via chemical conversion[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134: 47-53.
- [13] DRAGAN S, ZELJKO K, ALEKSANDAR S. Leaching kinetics of lead from lead (II) sulphate in aqueous calcium chloride and magnesium chloride solutions[J]. Hydrometallurgy, 1997, 47: 137-147.
- [14] 齐美富, 郑园芳, 桂双林. 废铅酸蓄电池中铅膏氯盐体系浸取铅的动力学研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(6): 61-64.  
QI Mei-fu, ZHENG Guo-fang, GUI Shuang-lin. Kinetic study on leaching lead from waste lead-acid batteries for lead plaster chloride system[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(6): 61-64.
- [15] 朱炳辰. 化学反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 360-364.  
ZHU Bing-chen. Chemical reaction engineering[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2001: 360-364.
- [16] MOHAMMAD S S, DAVOOD M, MEHDI O I. Kinetics of sulfuric acid leaching of cadmium from Cd-Ni zinc plant residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163:

- 880-890.
- [17] 张传宝, 颜文斌, 徐 辉, 高 峰, 华 骏. 难处理铅锌矿酸浸渣回收硫酸铅的工艺研究[J]. 应用化工, 2012, 41(7): 1188-1192.  
ZHANG Chuan-bao, YAN Wen-bin, XU Hui, GAO Feng, HUA Jun. Study on recovery lead sulfate from complex acid leaching residue of lead-zinc mine[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(7): 1188-1192.
- [18] 李洪桂. 冶金原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 191-316.  
LI Hong-gui. Principles of metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2005: 191-316.
- [19] RUSEN A, SUNKAR A S, TOPKAYA Y A. Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method[J]. Hydrometallurgy, 2008, 93: 45-50.
- [20] LI Q, ZHANG B, MIN X B, SHEN W Q. Acid leaching kinetics of zinc plant purification residue[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9): 2786-2791.
- [21] 徐志峰, 朱 辉, 王成彦. 富氧硫酸体系中硫化锌精矿的常压直接浸出动力学[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(12): 3440-3447.  
XU Zhi-feng, ZHU Hui, WANG Cheng-yan. Atmospheric direct leaching kinetics of zinc sulfide concentrate in oxygen-rich sulfuric acid system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(12): 3440-3447.
- [22] 何 静, 王小能, 刘明海, 王继民, 唐谟堂, 鲁君乐, 王 涛, 罗 超, 郭 瑞, 蓝明艳. 含锗真空炉渣在 HCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中浸出锗的动力学研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(6): 1258-1263.  
HE Jing, WANG Xiao-neng, LIU Ming-hai, WANG Ji-min, TANG Mo-tang, LU Jun-le, WANG Tao, LUO Chao, GUO Rui, LAN Ming-yan. Leaching kinetics of germanium in vacuum slag in HCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(6): 1258-1263.

(编辑 李艳红)