

铅基固废资源区域分布及环境属性分析

羊建波

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 铅基固废是含铅的固体废物,主要来源于锌、铅、铜冶炼过程和废旧铅酸蓄电池回收,含有大量有价金属,同时对环境有一定的污染,因此摸清铅基固废的来源结构、产量及区域分布显得尤为重要。本文在实地企业调研的基础上分析了锌、铅、铜主要冶炼技术及其产生的铅基固废,根据单吨精炼金属的固废产出比及精炼金属产量测算了铅基固废产量,基于锌、铅、铜产量分布描绘铅基固废的区域分布,依照铅基固废污染元素含量和铅基固废产量测算有价元素的产量,以期为铅基固废处置技术开发研究及产业布局提供基础支撑。

[关键词] 铅基固废; 浸出渣; 水淬渣; 白烟尘; 铅膏; 区域分布; 环境属性

[中图分类号] TF812; X758

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)01-0071-07

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.01.012

0 前言

铅是重要的有色金属,其消费量仅次于铝、铜和锌,80%以上的铅用于生产铅酸蓄电池。铅基固废为有一定含铅量的固体废弃物,其主要来源包括锌、铅、铜冶炼生产过程中产生的含铅的冶炼渣、烟灰、粉尘、污泥,铅再生回收过程产生的铅膏以及铅玻璃等。铅基固废如不能合理处置将会对周围环境造成严重污染,本文分析了铅基固废的来源结构、产量及区域分布情况,以期为铅基固废处置技术的开发研究及产业布局提供基础支撑。

1 铅基固废来源

1.1 锌冶炼

我国锌冶炼工艺以湿法为主,火法为辅。据全国在产大中型锌冶炼项目统计,冶炼产能约550万t/a。其中,湿法冶炼产能占比82.9%,其中常规浸出法

占50.5%,热酸浸出法占22.2%,全湿法浸出占10.2%。常规浸出工艺以株洲冶炼厂(改良常规浸出工艺)为典型代表,其他较大规模企业有豫光锌业等。火法炼锌工艺只占总炼锌产能的约17.1%,代表企业有韶关冶炼厂(图1)。

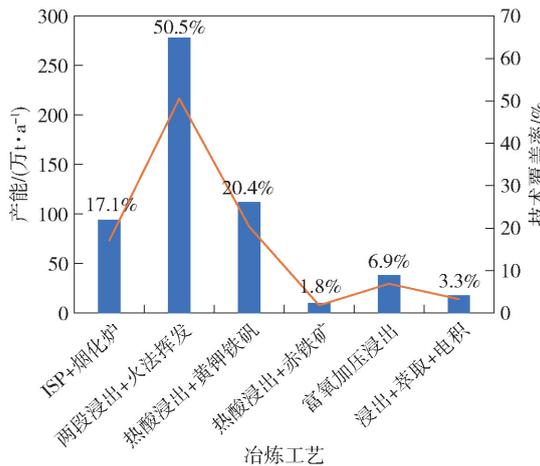


图1 锌冶炼技术覆盖率

锌冶炼铅基固废主要产生于湿法冶炼的浸出过程、污酸处理系统等,主要包括浸出渣、砷滤饼、污水处理渣、铅银渣等^[1],其来源、污染特征及处置方式见表1。其中,污水处理渣因有价元素含量较高,需返料处理。

1.2 铅冶炼

据全国在产大中型原生铅冶炼项目统计,目前冶炼产能约400万t/a,冶炼工艺主要为氧气底吹熔炼-液态高铅渣底吹还原炼铅法和氧气底吹熔炼-液态高铅渣侧吹还原炼铅法,其中前者技术覆盖率

[收稿日期] 2023-10-23

[作者简介] 羊建波(1981—),女,江苏靖江人,博士,工程师,主要从事资源产业经济研究工作。

[引用格式] 羊建波. 铅基固废资源区域分布及环境属性分析[J]. 绿色矿冶,2024,40(1):71-77.

YANG Jianbo. Analysis of regional distribution and environmental attributes of lead-based solid waste resources [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 71-77.

表1 锌冶炼过程产生的主要固废、来源、污染特征及处置方式

名称	固废性质	固废来源	污染物特征	处理
浸出渣	危险固废	湿法炼锌的常规浸出	Zn、Pb、Cu 等	堆存/外售
砷滤饼	危险固废	制酸烟气污酸处理系统	As、Zn、Pb 等	外售
污水处理渣	危险固废	冶炼废水处理产生的污泥	As、Zn、Pb 等	返料
铅银渣	危险固废	热酸浸出黄钾铁矾法 热酸浸出铁钾矿法	Zn、Pb、Cu 等	外售

为 17.1%，代表性企业为豫光金铅；后者技术覆盖率为 27.9%，代表性企业为金利。此外，还有顶吹沉没熔炼-侧吹还原炼铅法，占比为 3.6%，以曲靖冶炼厂为代表(图 2)。据全国在产大中型再生铅冶炼项目统计，目前冶炼产能约为 243 万 t/a，除了江苏新春兴采用富氧环保炉以外，其他企业大多采用富氧侧吹熔池熔炼，技术占比为 37.8%，代表性企业为华铂再生。

铅火法冶炼铅基固废主要来源于还原过程、污酸处理系统、污水处理系统等，主要包括水淬渣、砷滤饼、污水处理渣和烟尘等^[2]，其来源、污染特征及处置方式见表 2。其中，污水处理渣和烟尘需返回工艺流程或单独处理。

表2 铅冶炼过程产生的主要固废、来源、污染特征及处置方式

名称	固废类别	固废来源	污染物特征	处理
水淬渣	一般固废	还原炉渣烟化炉吹炼或回转窑挥发	Fe、Zn、Pb 等	外售
砷滤饼	危险固废	制酸烟气污酸处理系统	As、Zn、Pb 等	外售
污水处理渣	危险固废	冶炼废水处理产生的污泥	As、Zn、Pb 等	返料
烟尘	危险固废	烟气收尘	Pb、Cd、Zn 等	返料

1.3 铜冶炼

我国铜冶炼以火法为主，湿法为辅。据全国在产大中型铜冶炼项目统计，目前冶炼产能约为 925 万 t/a，闪速熔炼技术、氧气底吹(侧吹)炼铜技术、奥斯麦特(艾萨)熔炼技术等先进工艺的铜冶炼产能占全部产能的 90% 以上。其中，闪速熔炼(以奥托昆普炉为主)约占 1/2；熔池熔炼(包括特尼恩特炉、诺兰达炉、三菱炉、艾萨炉、中国的白银炉、水口山炉等)约占 1/2。吹炼工艺目前仍以 PS 转炉为主，约占 80%，包括闪速吹炼炉(FCF)、三菱法连续吹炼炉(MMTL)、奥斯麦特顶吹浸没吹炼(Ausmelt)和底吹连续吹炼(BCC)等技术。铜冶炼工艺以闪速熔炼+PS 转炉为主，占比为 22.2%，代表性企业为贵溪冶炼厂；双闪连续冶炼技术覆盖率为 18.4%，代表性企业为金川冶炼厂；顶吹(奥斯麦特)+PS 转

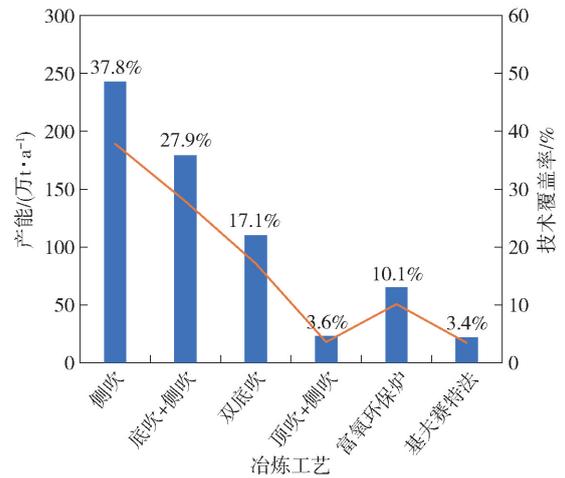


图2 铅冶炼技术覆盖率

炉占比为 7.9%，双底吹冶炼产能占比为 6.7%，其中先进冶炼技术的双闪+双底吹产能占比为 25.1% (图 3)。

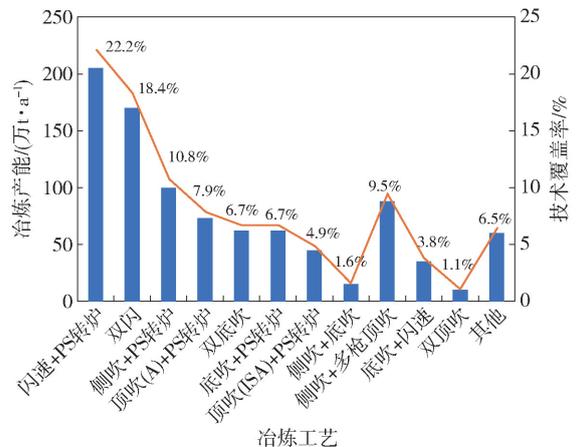


图3 铜主要冶炼技术覆盖率

铜冶炼的铅基固废主要来源于熔炼环节、污酸处理系统和电解阶段,包括白烟尘、砷滤饼、阳极泥和铜浮渣等^[3-4],其来源、污染特征及处置方式见表

表3 铜冶炼过程产生的主要固废、来源、污染特征及处置方式

名称	固废性质	固废来源	污染物特征	处理
白烟尘	危险固废	熔炼电除尘器	Cu、Zn、Pb、As等	外售
砷滤饼	危险固废	制酸烟气污酸处理系统	As、Cu等	外售
阳极泥	危险固废	电解精炼	Cu、Pt、Au、Ag等	再处理
铜浮渣	危险固废	综合回收熔析除铜产出渣	Cu、Pb、Au等	返料

1.4 再生铅系统

精炼铅消费主要集中在铅酸蓄电池、化工、铅管材、焊料和铅弹领域,而铅酸蓄电池行业在铅的终端消费中占绝对优势。2000—2022年数据显示,铅酸蓄电池占整个精铅消费量的60%~90%,2022年占比为90.6%;含铅化工产品占比则受环保政策和工艺改进等因素的影响,由2000年的11%降至2022年的2.5%;铅合金和铅材的占比则相对稳定,在7%左右,焊料、电缆护套和铅弹等占比也逐年下降,由5%降至0.5%(图4)。

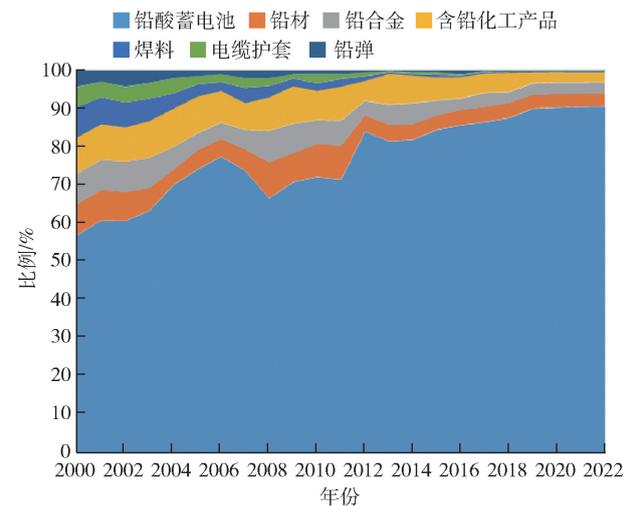


图4 2000—2022年精炼铅消费结构

废旧铅酸蓄电池能被完全回收,铅材(铅板、铅管)和铅合金可部分回收,铅弹、含铅焊料、电缆护套和含铅化工产品等难以回收。再生系统产生的铅基固废主要包括废铅酸蓄电池所含的铅膏、板栅、含铅废酸、铅基合金、铅(管)材、含铅显示器等。再生铅原料中约99%来自铅膏,少量来自铅材、铅玻璃等,铅膏铅品位为65%~80%^[5-6]。

综上所述,锌冶炼铅基固废包括浸出渣、砷滤饼、污水处理渣、铅银渣等,铜冶炼铅基固废有白烟

3。白烟尘含有Cu、Zn、Pb、Au等有价值元素,是潜在的二次资源。

尘、砷滤饼、阳极泥和铜浮渣,铅冶炼铅基固废主要有水淬渣、砷滤饼、污水处理渣和烟尘,再生系统铅基固废则包括铅膏和含铅废酸。本文研究的铅基固废是不在生产系统内循环的铅基固废,基于砷滤饼、污水处理渣、阳极泥、含铅废酸的单吨精炼金属产出比很低,本文研究的铅基固废仅包括湿法冶炼产生的浸出渣、铜冶炼产生的白烟尘、铅冶炼产生的水淬渣和废旧铅酸电池回收的铅膏。

2 铅基固废产量

原生系统铅基固废的产生量被定义为单吨精炼金属的铅基固废产出比乘以精炼金属产量。

1)根据锌冶炼企业调研,锌冶炼单吨精炼金属的浸出渣产出比约为0.9。2022年,全国原生锌产量为571万t,其中湿法冶炼的锌产量为507万t,锌冶炼铅基固废产量约为457万t。

2)以铅精矿为原料的铅冶炼的单吨精炼金属铅基固废产出比见表4。由表4可知,单吨精炼金属铅基固废产出比约为0.8。再生铅冶炼产生的渣相对较少,单吨精炼铅的固废产出比仅约为0.1。2022年,全国原生铅产量为310万t,再生铅产量为285万t,铅冶炼铅基固废(水淬渣)产量约为277万t。

表4 铅冶炼各工艺铅基固废单吨精炼金属产出比

冶炼工艺	原料	单吨精炼金属铅基固废产出比
侧吹	二次物料	0.08~0.10
底吹+侧吹	铅精矿	0.7~0.8
双底吹	铅精矿	0.7~0.8
顶吹+侧吹	铅精矿	0.7~0.8
富氧环保炉	二次物料	0.08~0.10
基夫赛特法	铅精矿	0.7~0.8

3)铜冶炼闪速熔炼阶段白烟尘产生量极少,双

闪和闪速 + PS 转炉工艺产出的白烟尘可忽略不计。双底吹、底吹 + PS 转炉等工艺的单吨精炼金属白烟尘产出比为 0.020 ~ 0.025, 本文取 0.025, 其技术覆盖率为 53%。2022 年全国原生铜为 817 万 t, 则白烟尘产量约为 11 万 t。

4) 再生系统铅膏产量以再生铅产量为基础, 除以铅膏含铅量。根据文献和调研, 铅膏铅品位为 65% ~ 80%, 本文取 70%。2022 年铅膏产量约为 416 万 t。

综上所述, 2022 年全国铅基固废产量约为 1 152 万 t。2000—2022 年, 原生系统铅基固废产量以浸出渣为主, 白烟灰产量虽有增加, 但占比小, 再生系统铅膏产量逐年提升(图 5)。

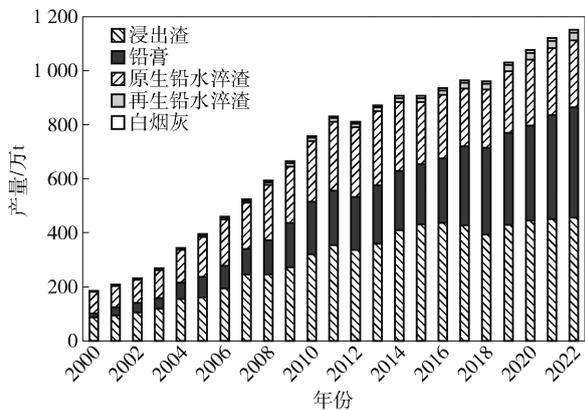


图 5 2000—2022 年铅基固废产量

3 铅基固废区域分布

3.1 铜铅锌精炼金属产量分布

3.1.1 锌

我国原生锌产量、产能分布相对集中, 但和河南原生铅产量独大的局面不同, 锌产量前五省份的差距并不大。2022 年原生锌产能前五位的省区是云南、湖南、陕西、内蒙古和广西, 产量占比分别为 20.6%、11.7%、10.7%、10.1% 和 8.7%, 其产量之和占比达 61.8% (图 6)。

云南省曲靖冶炼厂和会泽冶炼厂锌冶炼工艺为两段浸出 + 火法挥发; 陕西省汉中锌业冶炼工艺为 ISP; 湖南省株冶集团采用常规浸出(改良)工艺; 内蒙古自治区呼伦贝尔冶炼厂为富氧加压浸出工艺, 中色锌业冶炼工艺为热酸浸出 + 黄钾铁矾; 甘肃白银有色西北铅锌冶炼厂同样采用热酸浸出 + 黄钾铁矾工艺。

3.1.2 铅

受铅矿产地的分布、循环经济产业园区地理位

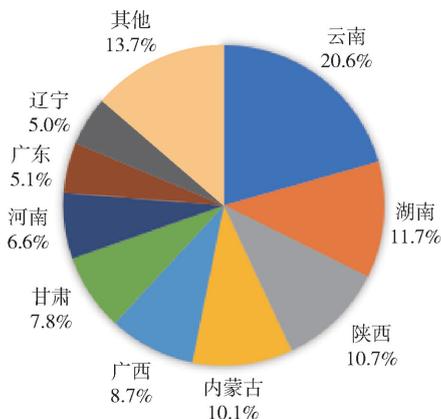


图 6 2022 年主要省区原生锌产量占比

置、基础设施条件、地方经济发展政策等因素影响, 铅冶炼产业集中度很高, 原生铅生产主要集中于河南、湖南和云南省, 其中河南占比为 31.1%, 湖南占比为 23.9%, 云南占比为 10.5%, 上述三省产量之和占比达 65.5% (图 7)。

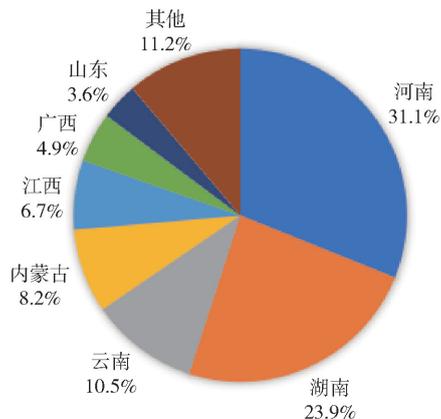


图 7 2022 年主要省区原生铅产量占比

受再生资源回收利用体系暂不完善等因素的影响, 与欧美等发达国家相比, 我国再生铅产量占精炼铅产量的比重仍低于世界平均值(57%)。为了保障铅的可持续供应, 再生资源产业园区如雨后春笋般发展壮大, 再生铅产能快速增加。2022 年底, 再生铅产能约为 600 万 t/a, 产业相对集中, 目前再生铅产量主要集中在安徽省、河南省、江苏省和湖北省, 占比分别为 30.8%、19.5%、12.8% 和 10.4%, 合计占比为 73.5% (图 8)。

原生铅冶炼集中地河南的铅冶炼工艺以底吹熔炼-底吹(侧吹)吹炼-烟化炉-粗铅火法精炼为主。再生铅冶炼主要省份安徽的铅冶炼技术主要以蓄电池自动拆解-富氧双侧吹熔池熔炼-粗铅火法精炼为主。

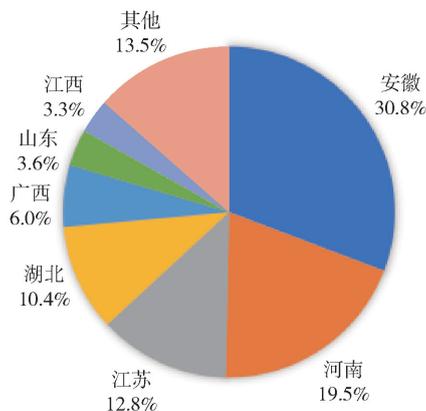


图8 2022年主要省区再生铅产量占比

3.1.3 铜

我国是原生铜主要生产国家,原生铜产量分布相对较为分散,产业集中度相对略低。2022年原生铜产能前五位的省区是安徽、广西、福建、内蒙古和江西,产量占比分别为11.6%、9.2%、8.9%、8.8%和8.2%,前五个地区的合计产量占比为46.7%(图9)。

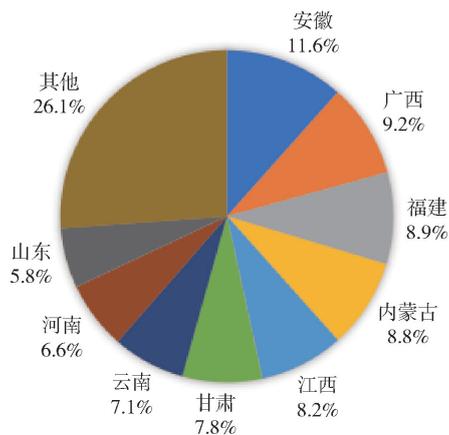


图9 2022年主要省区原生铜产量占比

安徽省冶炼企业铜陵有色金隆冶炼厂采用闪速熔炼法+PS转炉工艺,金冠冶炼厂为双闪工艺;福建省东南铜业为双闪工艺,紫金铜业为闪速+PS转炉工艺;内蒙古自治区金剑铜业为侧吹炉熔炼+PS转炉工艺,赤峰铜业为侧吹+多枪顶吹工艺;江西省贵溪冶炼厂工艺为闪速熔炼法+PS转炉工艺;云南省西南铜业为顶吹+转炉工艺。

3.2 铅基固废区域分布

1) 锌冶炼的铅基固废主要来自湿法冶炼,主要分布在云南、广西、内蒙古、湖南和河南。2022年,上述5个省区的铅基固废产量占比分别为22.0%、12.1%、11.2%、10.2%和7.6%,合计占比为63.1%(图10)。

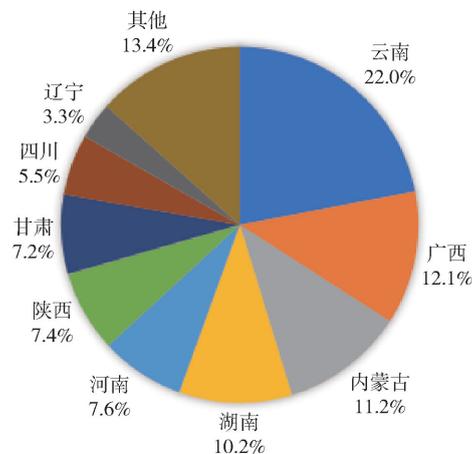


图10 2022年锌冶炼铅基固废区域分布

2) 原生系统铅基固废分布与锌铜铅原生金属产量分布基本一致,再生系统铅基固废分布与再生铅产量分布高度重合。铅冶炼铅基固废包含原生铅冶炼水淬渣、再生铅冶炼水淬渣和铅膏。因再生铅单吨精炼金属的固废产出比低,铅膏产出比较高,故再生铅铅基固废区域分布与铅膏产量分布大致相同。铅冶炼的铅基固废主要分布在河南、安徽、湖南、江苏和湖北。2022年,这5个省的铅基固废产量占比分别为23.7%、19.6%、10.7%、8.2%和6.7%,总计为68.8%(图11)。

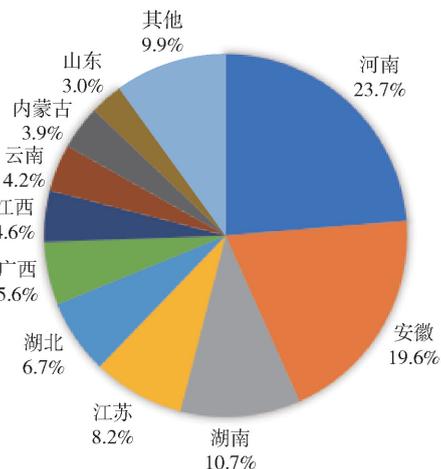


图11 2022年原生铅冶炼铅基固废及再生铅冶炼铅膏区域分布

3) 铜冶炼产生的白烟灰主要分布在安徽、福建、内蒙古、江西和云南,但因单吨精炼金属的白烟灰产出比相对较少,其产量可忽略不计。

综上所述,我国铅基固废分布较为集中,主要分布在河南、安徽、云南、湖南和广西,2022年产量占比分别为17.2%、12.7%、11.3%、10.4%和8.2%,合计占比为59.8%(图12)。

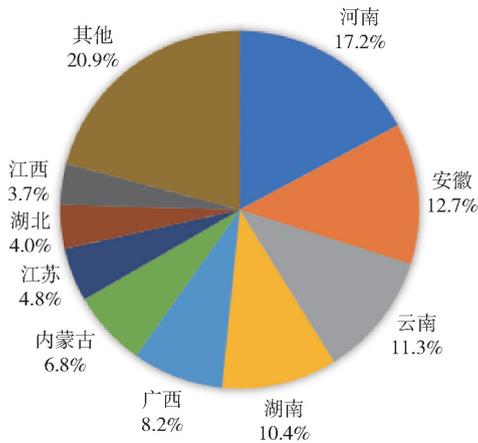


图 12 2022 年我国铅基固废区域分布

4 铅基固废环境属性

锌冶炼浸出渣由于受生产工艺所限,常残留有 3% 左右的 Zn 无法回收,还伴有重金属元素 As、Pb 和 Cu 等,重金属含量高、渣量大、含铁量低,采用一般的冶金手段进行回收会增加后续处理费用。在我国,约有 60% 的锌浸出渣没有得到有效处理而堆积存放,占用大量的土地,并存在垮塌溃坝等安全隐患,同时还产生严重的环境问题^[7]。锌浸出渣回收利用一方面可以缓解矿产资源紧张的状况,另一方面无害化处理后的锌浸出渣可用作建筑等材料,实现资源循环利用,释放渣场用地,改善环境污染问题^[8]。目前浸出渣回收工艺主要有火法工艺和湿法工艺。

铅冶炼水淬渣呈玻璃体状态,将重金属包裹在内,主要重金属有 Zn、Pb、Cu 和 Cd,还有一定的 Fe。水淬渣的主要处理方法是填埋和堆存,堆存占用大量土地,也加剧了一系列的环境问题。因风化和降雨,有毒元素如 Pd、Zn 等,可能会渗入土壤、地表水、地下水和大气中,造成饮用水、土壤和大气污染,甚至对人类健康造成一定的威胁。水淬渣含有大量 Zn、Pb、Cu、Fe 等有价金属,可以作为二次资源重新利用,目前比较通用的处理手段是焙烧和酸性浸出等方法^[9]。

铜冶炼白烟灰除富集 Cu、Pb、Zn、Bi 等有价金属外,还含有大量 As 和 Cd 等有害元素。若配矿返回熔炼,上述元素在冶炼系统内循环和积累,会降低阳极铜的质量^[10]。先前国内大部分铜冶炼企业为了降低生产成本,未对白烟灰进行综合利用^[11],大多堆存处理,但因其带走的砷量一般占铜精矿带入砷量的 10% 左右,砷含量高。此外,白烟灰作堆存

处理时,其中的重金属离子会随着雨水冲刷溶解,给周边环境造成污染^[12]。白烟灰含有多价元素,可进行资源回收。目前,白烟灰综合处理工艺主要有火法工艺、湿法工艺、火法和湿法联合工艺。

废铅酸蓄电池属于危险废物,铅膏是废铅酸蓄电池的主要成分,含有大量铅化合物,如不合理处置,会导致环境污染,而且也会造成铅资源浪费。目前废铅膏回收工艺主要有火法冶炼、湿法冶炼和湿法+火法联合冶炼 3 种,其中火法冶炼回收是当前工业化程度最高、应用最广泛的一种生产工艺,而另外两种技术还没有在工业生产中广泛推广和应用^[13]。目前铅膏火法回收工艺的总铅回收率已经达到 97%~98%^[14]。

根据调研可知,锌冶炼浸出渣中锌含量约为 3%,铅含量约为 1.0%,铜含量约为 0.6%,砷含量约为 0.5%;铜冶炼白烟灰铅含量约为 20%,砷含量约为 1.0%;铅冶炼水淬渣铅含量约为 1%,铅膏回收冶炼渣的铅含量约为 2%。

2022 年,浸出渣产出砷约 13.7 万 t,产出砷约 2.3 万 t;白烟灰产出铅约为 2.2 万 t,产出砷约 0.11 万 t;铅冶炼水淬渣产出铅约为 2.5 万 t(图 12)。

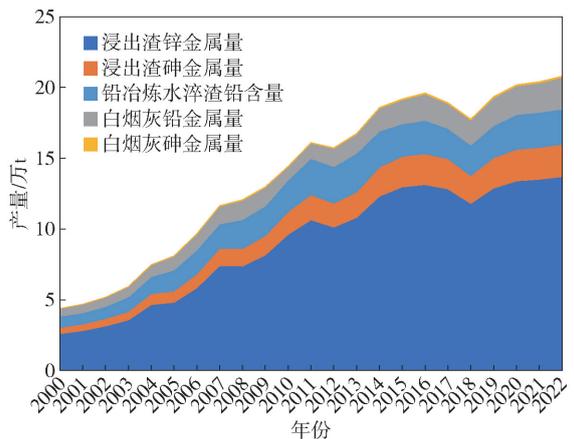


图 13 2000—2022 年铅基固废重金属含量

5 结束语

我国铜、铅、锌冶炼产生的原生系统铅基固废逐年上升,铅膏随着再生铅产量的不断增加而同步变化,2022 年铅基固废产量为 1 152 万 t。原生系统铅基固废产量以浸出渣为主,白烟灰产量虽有增加,但占比小。我国铅基固废分布随着铜铅锌冶炼产能规模调整而不断变化,2022 年主要分布在河南、安徽、云南、湖南和广西,分布相对集中。

在国家绿色发展的战略指导下,未来冶炼工艺

将在已颁布的清洁生产标准和清洁生产评价指标体系的基础上进行整合、补充、修正和完善,大部分企业更需要关注的是节能降耗和清洁生产,将原生矿与再生原料协同冶炼,采用更先进的清洁生产和末端治理技术,减少“三废”对周围环境的污染,提高铜、铅、锌冶炼各工序中铅、砷、锌等有价金属的回收率,最大限度地减少排放,提高资源综合回收利用率,做到固废处理无害化、资源有效利用化、环境生态绿色化。

[参考文献]

- [1] 石升友,马爱元,李国江,等. 锌冶金固废渣综合利用现状研究[J]. 世界有色金属,2019,4(13):7-8.
- [2] 刘贵豪,徐贤,常瑞英. 论铅矿及其冶炼过程中危险废物的产生与防治[J]. 中国资源综合利用,2018,36(3):114-116.
- [3] 李小凡,豆志河,张延安,等. 铜冶炼渣综合利用进展[J]. 有色金属(冶炼部分),2021,4(4):108-118.
- [4] 赵晋,陈春丽. 铜冶炼企业固废产生节点分析及处置措施建议[J]. 有色冶金设计与研究,2013,34(3):75-78.
- [5] 刘盛终,丁一,曹晓庆,等. 废旧铅酸蓄电池的回收和再生研究进展[J]. 电源技术,2020,44(11):1701-

- 1704.
- [6] 林朝萍. 废旧铅酸电池的回收技术新方法及其研究进展[J]. 资源再生,2022(7):55-58.
- [7] 杜志会,朱光旭,周开群,等. 黔西北某炼锌渣堆场周边土壤及农产品重金属污染研究[J]. 绿色科技,2016(20):61-64,69.
- [8] 王振银,高文成,温建康,等. 锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展[J]. 工程科学学报,2020,42(11):1400-1410.
- [9] 卓儒明. 从铅冶炼水淬渣中回收有价组分的工艺及机理研究[D]. 赣州:江西理工大学,2020.
- [10] 易宇,石靖,田庆华,等. 高砷烟尘氢氧化钠-硫化钠碱性浸出脱砷[J]. 中国有色金属学报,2015,25(3):806-814.
- [11] 包洪光,杨强,吴晓松. 铜冶炼白烟尘综合利用技术研究[J]. 冶金与材料,2022,42(3):64-66.
- [12] 刘智明. 铜冶炼烟尘综合回收工艺浅析及建议[J]. 中国有色冶金,2015,44(5):44-48.
- [13] 刘盛终,丁一,曹晓庆,等. 废旧铅酸蓄电池的回收和再生研究进展[J]. 电源技术,2020,44(11):1701-1704.
- [14] 李治雨,化春雨,李丹,等. 废铅酸电池主要回收工艺与发展现状[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(9):9-27.

Analysis of Regional Distribution and Environmental Attributes of Lead-based Solid Waste Resources

YANG Jianbo

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Lead-based solid waste mainly comes from zinc, lead and copper smelting process and waste lead-acid battery recycling system. It contains a large number of valuable metals and pollutes the environment. Therefore, it is particularly important to find out the source structure, output and regional distribution of lead-based solid waste. Based on the field investigation of enterprises, this paper analyzed the main smelting technologies of zinc, lead and copper and their production of lead-based solid waste. According to the output solid waste ratio of single ton refined metal and the output of refined metal, the output of lead-based solid waste was calculated. Based on the distribution of zinc, lead and copper smelting output, the regional distribution of lead-based solid waste was described. According to the content of lead-based solid waste pollution elements and the output of lead-based solid waste, the output of valuable elements was calculated, in order to provide basic support for the development research and industrial layout of lead-based solid waste disposal technology.

Key words: lead-based solid waste; leaching slag; water-quenched slag; white dust; lead paste; regional distribution; environmental attributes