

## 从高铅玻璃中回收铅的试验研究

王宇斌<sup>1</sup> 彭祥玉<sup>1</sup> 张小波<sup>1</sup> 李 帅<sup>1</sup> 朱新峰<sup>2</sup>

(1. 西安建筑科技大学 材料与矿资学院 陕西 西安 710055 ,

2. 河南城建学院 环境与工程系 河南 平顶山 467036)

**摘要:** 我国铅资源逐渐减少, 如何从含铅玻璃粉等废品中高效回收铅日益受到重视。研究采用浸出-置换的方法对高铅玻璃粉进行处理, 考察了浸出氢氧化钠浓度、浸出料浆液固比、浸出时间和温度等因素对浸出效果的影响。结果表明: 在氢氧化钠浓度为 5 mol/L, 浸出液固比为 4: 1, 浸出温度为 95℃, 浸出时间为 2 h 的最佳条件下, 可获得铅浸出率为 84.32% 的指标, 采用分批添加锌粉置换方式, 可使浸出液中铅的置换率达到 99.28%。

**关键词:** 玻璃粉; 铅; 浸出; 置换; 综合回收

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2016.04.021

中图分类号: TD989; X799.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2016)04-0090-04

随着国民经济发展和铅需求量的增长, 我国原生铅矿资源面临日益减少的危机<sup>[1]</sup>。由于我国再生铅产业起步较晚, 再生铅产量占精铅总产量的比重较低, 这对缓解国内矿产铅资源短缺极为不利<sup>[2-4]</sup>。国内外从含铅固体废弃物中回收铅的研究, 主要以铅酸蓄电池为原料<sup>[5-9]</sup>。此外, 国内高铅玻璃的综合利用主要以回收玻璃纤维为主, 针对高铅玻璃中的铅回收研究鲜见报道<sup>[10-12]</sup>。由于铅等重金属不易被生物代谢所解, 属于持久性污染物, 若处理处置不当, 高铅玻璃中的铅金属会对水源、土壤甚至人类的身体健康产生难以估计的危害<sup>[13]</sup>。因此, 如何从含铅玻璃中高效回收铅金属的研究极为重要<sup>[14]</sup>。鉴于此, 研究采用化学浸出工艺处理玻璃粉, 并利用锌粉置换回收浸出液中的铅, 取得了较为满意的指标, 对废弃玻璃粉中铅的二次资源化有重要的参考意义。

## 1 试 验

### 1.1 试验原料

为确定玻璃粉中的主要有价元素种类及含量, 研究对试样进行了化学多元素分析, 结果见表 1。

表 1 玻璃粉多元素分析/%

Table 1 Multi-element analysis results of glass powder

Pb	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Cu	Ni	Co	K <sub>2</sub> O	NaO
24.27	42.90	1.52	0.28	0.034	0.003	0.01	6.93	1.28

由表 1 可知, 样品中的主要成分为 Pb、SiO<sub>2</sub>、CaO、K<sub>2</sub>O 等元素, 其中铅含量为 24.27%, 二氧化硅含量为 42.90%。铅在玻璃粉中可能主要以硅酸铅 (PbO · SiO<sub>2</sub>) 形态存在。

### 1.2 试验设备

浸出设备, RK/XJT 充气多功能浸出搅拌机 (武汉洛克粉磨设备制造有限公司); 过滤设备, RK/ZL-Φ260/Φ200 多功能真空过滤机 (武汉洛克粉磨设备

收稿日期: 2015-09-26

基金项目: 西安建筑科技大学学科建设重点培育学科专项基金项目 (XK201205); 河南省科技厅基金项目 (15A610002)

作者简介: 王宇斌 (1972-) 男, 博士, 副教授, 主要从事矿物综合利用研究

通讯作者: 彭祥玉 (1992-) 女, 硕士研究生, 从事矿物综合利用研究, E-mail: m15829479570@163.com。

制造有限公司);干燥设备,电热干燥箱 101-3(北京科伟永兴仪器有限公司)。

### 1.3 试验方法

试验时将高铅玻璃通过球磨机磨碎到  $-0.074$  mm 90% 以上,每次称取玻璃粉 100 g 配置成一定浓度,在浸出槽中加入浸出剂,在一定条件下进行浸出,用过滤法分离浸出渣和浸出液,然后用锌粉置换浸出液中的铅,最后将所得铅泥过滤、干燥、称重。

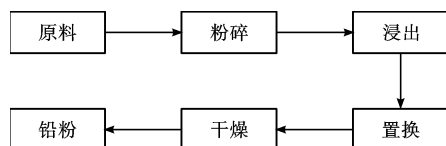


图1 试验流程

Fig. 1 Test flowsheet

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 硫酸化焙烧浸出试验

采用硫酸化焙烧工艺对玻璃粉进行了焙烧温度、焙烧时间和硫酸用量等因素的探索性硫酸化焙烧,并对焙砂进行了水浸出、单盐浸出( $\text{NaCl}$ )和混盐浸出( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ )对比试验。结果表明,铅的浸出率仅为 1% 左右。原因可能在于玻璃粉经硫酸化焙烧后,玻璃粉中的氧化铅可转化为硫酸铅,再经水浸后硫酸铅存在于水浸渣中。当水浸渣经盐浸处理后,硫酸铅可转化为氯化铅溶入浸出液中。而玻璃粉中的硅酸铅在焙烧过程中不发生反应,且不溶于钠盐溶液。因此对含铅玻璃粉进行硫酸化焙烧浸出效果不理想。

### 2.2 碱浸试验

#### 2.2.1 氢氧化钠浓度试验

试验条件为:玻璃粉用量为 100 g,浸出温度为  $100^\circ\text{C}$ ,液固比为 4:1,浸出时间为 2 h,  $\text{NaOH}$  浓度为变量,试验结果见图 2。

由图 2 可知,铅的浸出率随着氢氧化钠浓度的增大而提高,当溶液中氢氧化钠浓度为  $4.0 \text{ mol/L}$  时,铅的浸出率仅为 67.12%,当氢氧化钠浓度增加到  $5 \text{ mol/L}$  时,铅的浸出率达到了 84.32%,进一步

提高氢氧化钠的浓度,铅的浸出率变化不大。因此,试验选取溶液中氢氧化钠的较佳浓度为  $5 \text{ mol/L}$ 。

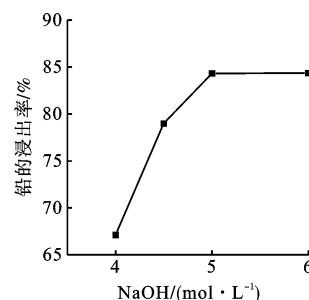
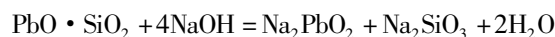


图2 氢氧化钠浓度对铅浸出率的影响

Fig. 2 Effect of the concentration of sodium hydroxide on leaching rate of lead

氧化铅能与氢氧化钠作用生成可溶于碱液的铅酸钠,而溶于氢氧化钠溶液中,玻璃粉碱浸时溶液中可发生主要的化学反应:



由化学反应式可知,玻璃粉中的铅在  $\text{NaOH}$  溶液中的溶解度与碱的浓度成正比关系,增加溶液中  $\text{NaOH}$  的浓度,在热力学上铅的溶解度将会增加,这有利于玻璃粉中的铅在碱溶液中的浸出<sup>[15]</sup>。

#### 2.2.2 液固比试验

试验条件为:玻璃粉用量为 100 g,  $\text{NaOH}$  浓度为  $5 \text{ mol/L}$ ,浸出温度为  $100^\circ\text{C}$ ,浸出时间为 2 h,液固比为变量,结果见图 3。

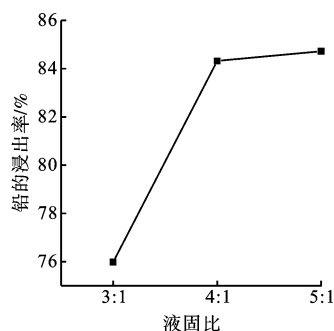


图3 液固比对铅的浸出率的影响

Fig. 3 Effect of the liquid-solid ratio on leaching rate of lead

由图 3 可知,铅的浸出率随液固比的增大而升高。随着液固比增大,铅的浸出率逐渐增加。当浸

出液的液固比为 3:1 时,铅的浸出率为 75.98%,当浸出液固比增大到 4:1 时,铅的浸出率为 84.32%,提高了 8.34%。液固比进一步提高到 5:1 时,铅的浸出率变化不大。由于提高液固比虽可提高铅的浸出率,但会降低浸出液中铅的浓度,不利于浸出后置换作业的进行。因此,选取浸出液的较佳液固比为 4:1。

### 2.2.3 浸出温度试验

试验条件为:玻璃粉用量为 100 g,NaOH 浓度为 5 mol/L,液固比为 4:1,浸出时间为 2 h,浸出温度为变量,试验结果见图 4。

由图 4 可知,铅浸出率随温度的升高而增大,当浸出温度由 40℃ 升高到 95℃ 时,铅的浸出率由 14.20% 增大到 81.00%,提高了 66.80%,原因在于随者浸出温度的升高,溶液中分子的运动速度及浸出反应的速率都会增加。当温度继续增加到 100℃ 后,铅的浸出率变化不大。综合考虑生产环境及成本,选取较佳浸出温度为 95℃。

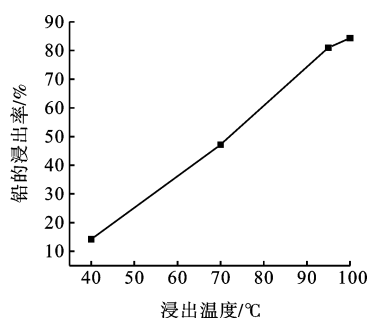


图 4 温度对铅的浸出率的影响

Fig. 4 Effect of the temperature on leaching rate of lead

### 2.2.4 浸出时间试验

试验条件为玻璃粉用量为 100 g,NaOH 浓度为 5 mol/L,液固比为 4:1,温度为 95℃,试验结果见图 5。

由图 5 可知,铅的浸出率随着浸出时间的延长而增大,并逐渐稳定。当浸出时间为 1 h 时,铅的浸出率为 69.41%,当浸出时间延长至 2 h 时,铅的浸出率提高了 14.91 个百分点,原因在于玻璃粉的粒度较小而比表面积较大,和溶液中碱的接触充分因

此浸出速率较快,反应可在较短的时间内达到平衡,而继续延长至 3 h,铅的浸出率变化不大。因此选择较佳浸出时间为 2 h。

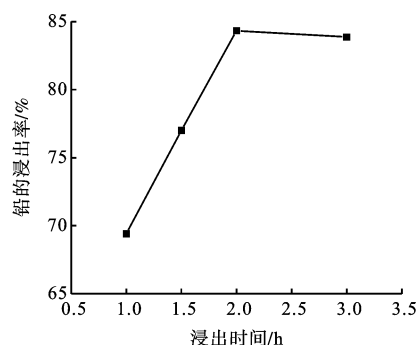


图 5 浸出时间对铅的浸出率的影响

Fig. 5 Effect of the time on leaching rate of lead

### 2.3 铅置换试验

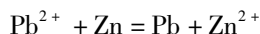
置换浸出液中的铅是基于较负电性金属如锌,可在溶液中将比它正电性的铅离子还原成金属铅,而本身被氧化成锌离子。研究采用锌粉置换浸出液中的铅,对锌粉的添加方式进行了对比试验,试验时温度为 70℃,结果见表 2。

表 2 置换反应试验结果

Table 2 Test results of replacement reaction

添加方式	置换时间/h	锌粉理论量百分数/%	置换率/%
一次加入锌粉	3	140	42.49
分批加入锌粉	3	140	99.28

由表 2 可知,锌粉分批加入溶液置换效果好,一次加入溶液效果差,原因在于浸出液中加入锌粉后,可发生如下反应:



为保证反应的进行,保持浸出液中锌的浓度很重要。研究试验中分批加入锌粉的方式可以维持置换反应中锌的浓度,有利于铅的置换,因而其置换率较高,为 99.28%。

## 3 结 论

(1) 高铅玻璃粉中的铅可能主要以硅酸铅的形式存在,采用碱浸出-分批添加锌粉的方法可有效回收玻璃粉中的铅。

(2) 浸出较佳条件为 NaOH 浓度为 5 mol/L, 液固比为 4: 1, 浸出温度为 95℃, 浸出时间为 2 h, 在此条件下可使玻璃粉中铅的浸出率达到 84.32%。

(3) 从玻璃粉中综合回收铅的研究, 对提高国内废弃玻璃粉中铅的利用率, 实现废弃玻璃粉资源的二次资源化具有一定的参考意义。

## 参考文献:

- [1] 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(05): 302–304.
- [2] 李发增. 氯盐法浸出含铅废渣的实验研究[D]. 湖南: 中南大学, 2014.
- [3] 蒋崇文, 罗艺, 钟宏. 低品位氧化锌矿氨-碳酸氢铵浸出制备氧化锌工艺的研究[J]. 精细化工中间体, 2010, 40(3): 53–56.
- [4] 潘凤开, 郭朝晖, 程义, 等. Pb/Zn 冶炼废渣中重金属的生物浸出-盐浸处理[J]. 环境工程学报, 2008, 2(12): 1672–1676.
- [5] 陈永桥, 王冬. 废铅酸蓄电池的再生利用及其污染控制[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(61): 439–441.
- [6] 李卫锋, 蒋丽华, 湛晶, 等. 废铅酸蓄电池铅再生技术现状及进展[J]. 中国有色冶金, 2011(06): 53–56.
- [7] 潘军青, 边亚茹. 铅酸蓄电池回收铅技术的发展现状[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2014, 41(3): 1–14.
- [8] 刘国霞, 王彩红, 姚海波. 利用废铁屑回收铅蓄电池中铅的研究[J]. 广州化工, 2011, 39(5): 54–55.
- [9] 付小娟, 黄俊龙, 师帅, 等. 废旧铅酸蓄电池资源化利用现状及其行业分析[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2011, 34(S2): 131–134.
- [10] 陈梦君, 朱建新, 于波. 含铅玻璃材料的环境风险及再生利用技术研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(s1): 383–386.
- [11] 刘宇艳, 孟令辉, 黄玉东, 等. 溶剂法回收玻璃纤维/环氧复合材料的试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(4): 470–472.
- [12] 李峰, 李楠楠. 废玻璃处理与资源化[J]. 硅谷, 2010(17): 163.
- [13] 赵苏, 李连君, 杨合. 废玻璃的再利用研究[J]. 中国资源综合利用, 2004(03): 22–24.
- [14] 胡涛, 韩虹, 朱斌, 荆洁. 废旧铅酸电池中铅的回收[J]. 电池, 2007, 37(6): 472–473.
- [15] 郭翠香. 碱浸-电解法从含铅废物和贫杂氧化铅矿中提取铅工艺及机理[D]. 上海: 同济大学, 2008.

## Experimental Study on Recycle of Lead from the High-lead Glass

Wang Yubin<sup>1</sup>, Peng Xiangyu<sup>1</sup>, Zhang Xiaobo<sup>1</sup>, Li Shuai<sup>1</sup>, Zhu Xinfeng<sup>2</sup>

(1. College of Materials and Mineral resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi, China;

2. Department of Environmental & Municipal Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan, Henan, China)

**Abstract:** To efficiently recycle lead from glass powder and other waste get more and more attention because the lead resources were rapidly scarce in China. Leaching-replacement method was used for processing high-lead glass powder and the effects of experimental conditions were investigated, such as leaching temperature, concentration of sodium hydroxide, leaching of liquid-solid ratio and leaching time. The leaching rate of 84.32% lead was obtained under the condition of the concentration of sodium hydroxide of 5 mol/L, leaching of liquid-solid ratio of 4: 1, leaching temperature of 95°C and leaching time of 2h. Under the above test conditions, lead leaching solution of 84.32% was obtained. The lead replacement rate of lead by batch addition of zinc was at 99.28%.

**Keywords:** Glass powder; Lead; Leaching; Replacement; Comprehensive recovery