文章编号:1674-2869(2026)02-0119-05

铅锌尾矿中重金属铅的选择性浸出过程研究

汪 彦,安巧熙,余军霞*
武汉工程大学化学与环境工程学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),
湖北 武汉 430205

摘 要:为了高效回收铅锌尾矿中的铅(Ⅱ),以柠檬酸钠为浸出剂,双氧水为氧化剂,研究了铅锌尾矿中重金属铅(Ⅱ)的选择性浸出过程,探讨了柠檬酸钠浓度、双氧水浓度、pH、固液比、浸出时间等因素对浸出率的影响机制。结果表明:当柠檬酸钠浓度为0.50 mol/L,双氧水浓度为0.02 mol/L,pH为7,固液比为1∶100(g/mL),浸出反应时间为360 min时,Pb^{2+}的浸出率为90.1%,且Zn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率分别为9.1%、57.6%、2.9%、1.7%,实现了Pb^{2+}的高效浸出,同时抑制了Zn^{2+}、Fe^{3+}此类重金属的浸出率,为后续浸出液中Pb^{2+}的选择性分离回收降低了难度。

关键词:选择性浸出;重金属;铅(Ⅱ);柠檬酸钠;浸出率
中图分类号:X753 **文献标志码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202411009

Selective leaching process of lead from lead-zinc tailings

WANG Yan, *AN Qiaoxi*, *YU Junxia**
School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China

Abstract: To efficiently recover lead (Ⅱ) from lead-zinc tailings, a selective leaching process was investigated using sodium citrate as the leaching agent and hydrogen peroxide as the oxidant. The effects of sodium citrate concentration, hydrogen peroxide concentration, pH, solid-to-liquid ratio, and leaching time on the leaching rate were examined. Results showed that the leaching rate of Pb^{2+} reached 90.1%, at a sodium citrate concentration of 0.50 mol/L, hydrogen peroxide concentration of 0.02 mol/L, pH of 7, solid-to-liquid ratio of 1∶100 (g/mL), and leaching time of 360 min. Meanwhile, the leaching rates of Zn^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, and Mg^{2+} were 9.1%, 57.6%, 2.9%, 1.7%, respectively. This indicates that efficient leaching of Pb^{2+} was achieved while suppressing the leaching of competing heavy metal ions such as Zn^{2+} and Fe^{3+}, thereby reducing the difficulty of subsequent selective separation and recovery of Pb^{2+} from the leachate.

Keywords: selective leaching; heavy metal; lead (Ⅱ); sodium citrate; leaching ratio

在地壳上已发现的铅锌矿物约有250种,大约1/3是硫化物和硫酸盐类。铅锌矿是我国战略性矿产资源,也是有色金属矿产资源的重要组成部分,在国防、机械、电子以及化工等行业中得到广泛应用[1]。在对铅、锌等金属巨大的需求下,我国进行了矿石的大量开采。虽然相较于国外,我国有色金属铅、锌的储存量大,但仍存在资源分布不均、品位低、选矿复杂等问题,这导致了选矿过程中产生大量的尾矿[2]。而这些尾矿不仅阻碍矿山的生态恢复,还是矿山周边地区最主要的污染源[3]。同时,我国的铅锌尾矿也存在着排放量大却利用率低的问题[4]。为推动“碳达峰、碳中和”

收稿日期:2024-11-18
基金项目:湖北省自然科学基金(2021CFA032)
作者简介:汪 彦,硕士研究生。Email:1993017287@qq.com
***通信作者**:余军霞,博士,教授。Email:yujunxia1979@163.com
引文格式:汪彦,安巧熙,余军霞. 铅锌尾矿中重金属铅的选择性浸出过程研究[J]. 武汉工程大学学报,2026,48(2):119-123.

目标的进程和践行固废资源化利用的理念，铅锌尾矿作为固废资源的一种，实现铅锌尾矿的资源化再利用对生态环境保护和减少资源浪费具有重要意义。

传统的铅锌尾矿资源化利用途径主要有尾矿再选利用法[5-6]、尾矿再加工利用法[6-7]、热脱附法[3]、化学浸出法[8]等。在这些方法中，化学浸出法因其操作简单而备受关注。化学浸出法常通过解吸、螯合、溶解等化学作用去除重金属。无机酸、螯合剂、复配浸出剂、氧化还原剂等已广泛应用于固废的化学浸出过程中。目前最广泛应用的浸出剂为无机酸[9-13]，常用的无机酸有盐酸、硫酸、硝酸等。如Huang等[14]使用盐酸浸出城市垃圾焚烧厂粉煤灰，在pH=1的条件下，各重金属的浸出率达到最高，Pb^{2+}为86%、Zn^{2+}为98%、Fe^{3+}为82%、Cd^{2+}为96%、Cu^{2+}为62%、Al^{3+}为80%。池汝安等[15]采用盐酸作为冶金污泥的浸出剂，在浸出温度25 ℃、浸出时间10 min、盐酸浓度1 mol/L、液固比25∶1（mL/g）的条件下，Cu、Zn、Cd、Pb的浸出率分别可达到84.4%、88.1%、98.8%、85.4%。袁野等[16]采用硫酸作为浸出剂，加压浸出回收铜钴尾矿中残余的重金属铜和钴，浸出率分别达98.23%、98.09%。Ajiboye等[17]以0.5 mol/L的HNO_3作为浸出剂，浸出废弃富硅集成电路，在120 min的条件下，Cu^{2+}的浸出率能达到100%，同时Zn^{2+}的浸出率也能达到87.0%。采用酸浸法可以高效地浸出固废中的金属离子，但酸浸法在浸出目标离子的同时还会浸出其他重金属离子，造成后续的分离回收困难。而铅锌尾矿中通常含有大量的Pb^{2+}和Zn^{2+}，使用酸浸会导致重金属Pb^{2+}和Zn^{2+}协同浸出，为后续分离回收造成不便。因此可以通过选择合适的浸出剂，实现特定重金属离子的选择性浸出。

为此，本文以铅锌尾矿为研究对象，采用柠檬酸钠作为浸出剂，双氧水作为氧化剂，在降低其他重金属离子浸出率的同时，选择性浸出Pb^{2+}。重点探讨了柠檬酸钠浓度、双氧水浓度、pH、固液比、浸出时间等因素对浸出率的影响，并且得出最佳条件。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

铅锌尾矿经烘干、研磨、筛分后得粒径75~150 μm尾矿样品，置于干燥器内备用。

二水合柠檬酸三钠（$Na_3C_6H_5O_7·2H_2O$）、过氧化氢（H_2O_2）、硫酸（H_2SO_4）、氢氧化钠（NaOH）等化学药品纯度均为分析纯。

金属离子浓度采用ICE 3500火焰原子吸收光谱仪（美国赛默飞仪器有限公司）测定。

1.2 铅锌尾矿中金属离子的含量分析

铅锌尾矿中金属的含量分析采用HNO_3-$HClO_4$-HF法消解[18]，进行平行3组实验。过滤取上清液，用火焰原子吸收光谱法对消解液中的离子浓度进行测定，平行测定3次取平均值。各金属离子含量的计算公式如下：

$$w = \frac{\rho \times V}{m}$$

式中；ρ为某金属元素测量的质量浓度，mg/L；V为溶液总体积，L；m为铅锌尾矿质量，g。

1.3 浸出实验

在常温下，取1 g处理好的铅锌尾矿于250 mL锥形瓶中，分别加入一定浓度、体积的柠檬酸钠溶液，在400 r/min转速下磁力搅拌，浸出完毕后测定上层清液中铅、锌、钙、铁和镁离子的含量并分别计算浸出率，浸出率的计算公式如下：

$$\eta(\%) = \frac{\rho_i \times V_i \times 10^{-3}}{m_i} \times 100\%$$

式中；ρ_i为浸出液中某金属元素测量的质量浓度，mg/L；V_i为浸出液总体积，mL；m_i为铅锌尾矿中所含金属的质量，mg。

1.3.1 *浸出剂浓度对金属浸出率的影响* 在常温，浸出时间12 h的条件下，取1 g处理好的铅锌尾矿，分别加入100 mL浓度为0.01、0.10、0.30、0.50、1.00 mol/L的柠檬酸钠溶液，对浸出液中金属离子浓度进行分析，探究柠檬酸钠浓度对金属离子浸出率的影响。

1.3.2 *双氧水浓度对金属浸出率的影响* 在常温，浸出时间12 h的条件下，取1 g处理好的铅锌尾矿，固定浸出剂柠檬酸钠溶液浓度为0.50 mol/L，改变氧化剂双氧水的浓度，对浸出液中金属离子浓度进行分析，探究双氧水浓度对金属离子浸出率的影响。

1.3.3 *pH对金属浸出率的影响* 在常温，浸出时间12 h的条件下，取1 g处理好的铅锌尾矿，固定浸出剂柠檬酸钠溶液浓度为0.50 mol/L，氧化剂双氧水的浓度为0.02 mol/L，溶液初始pH约为8，用H_2SO_4、NaOH调节溶液的pH分别为5、6、7、8、9，对浸出液中金属离子浓度进行分析，探究pH对金属离子浸出率的影响。

1.3.4 *固液比对金属浸出率的影响* 在常温，浸

出时间12 h的条件下，取1 g处理好的铅锌尾矿，固定浸出剂柠檬酸钠溶液浓度为0.50 mol/L，氧化剂双氧水的浓度为0.02 mol/L，调节溶液的pH为7，改变浸出液的体积为50、100、200、400、800 mL，对浸出液中金属离子浓度进行分析，探究固液比对金属离子浸出率的影响。

1.3.5　时间对金属浸出率的影响　在常温，取1 g处理好的铅锌尾矿，固定浸出剂柠檬酸钠溶液浓度为0.50 mol/L，氧化剂双氧水的浓度为0.02 mol/L，调节溶液的pH为7，浸出液的体积为100 mL，取不同浸出时间的溶液，对浸出液中金属离子浓度进行分析，探究时间对金属离子浸出率的影响。

2　结果与讨论

2.1　铅锌尾矿中离子的含量分析

图1为采用火焰原子吸收光谱法测得的铅锌尾矿中Pb^{2+}及其共存离子Zn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的离子含量，其在铅锌尾矿中的含量分别为5.8、12.1、13.4、3.0、4.5 mg/g。铅锌尾矿中Zn^{2+}、Ca^{2+}的含量远高于Pb^{2+}，并且其中Zn^{2+}和Pb^{2+}同为重金属离子，Zn^{2+}对Pb^{2+}的分离和回收存在较大干扰，应尽量抑制Zn^{2+}的浸出。

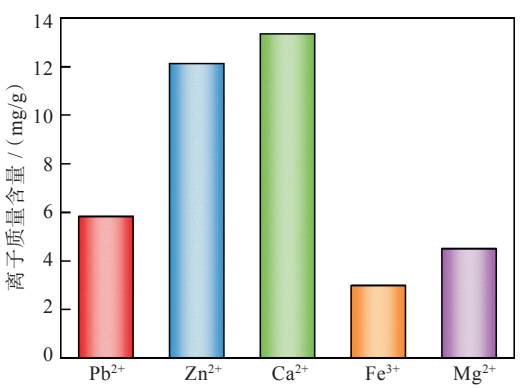


图1　铅锌尾矿中各金属离子的质量含量

Fig. 1　Content of metal ions in lead-zinc tailings

2.2　浸出剂浓度对各金属浸出率的影响

图2（a）为不同浓度的柠檬酸钠对各金属浸出率的影响，由图2(a)可知，随着浸出剂柠檬酸钠浓度的升高，各金属离子的浸出率几乎都随之升高并达到最高值后略微下降，当柠檬酸钠浓度为0.50 mol/L时，Pb^{2+}的浸出率达到最高为71.7%，且Zn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率分别为28.7%、61.5%、4.0%、1.8%。当浓度提升到1.00 mol/L时，浸出率反而有所下降，这可能是因为溶液中分子密度增大，空间位阻大，阻碍基团结合金属离子，导致浸出率下降。因此综合考虑，柠檬酸钠在0.50 mol/L时为最佳浓度。

2.3　双氧水浓度对各金属浸出率的影响

图2（b）为不同浓度的双氧水对各金属浸出率的影响，由图2(b)可知，当加入双氧水后，Pb^{2+}的浸出率随着加入双氧水量的增加而增大，直至达到最大后趋向平衡。随着双氧水的加入，Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率变化不大，Zn^{2+}、Ca^{2+}的浸出率在加入一定量的双氧水后反而有些许下降。当双氧水浓度为0.02 mol/L时，双氧水用量最少，且Pb^{2+}的浸出率达到最高为83.9%，同时Zn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率分别为28.9%、56.9%、2.7%、1.6%。双氧水在浸出体系中作为氧化剂，可能将铅锌尾矿中存在的硫化铅氧化为以下几个形式[19]：

$$PbS_{(s)}+2H^{+}+H_2O_2\rightarrow Pb^{2+}+S\downarrow+2H_2O \quad (1)$$

$$PbS_{(s)}+4H_2O_{2(aq)}\rightarrow Pb^{2+}+SO_4^{2-}+4H_2O \quad (2)$$

浸出过程中，随着双氧水的加入，与Pb^{2+}结合的柠檬酸钠分子数量增多，溶液中柠檬酸钠分子数量减少，所以导致尾矿中含量较多的Zn^{2+}、Ca^{2+}的浸出率有所下降；Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率本身较小，所以对其浸出率影响不大。因此综合经济性考虑，双氧水的最佳浓度为0.02 mol/L。

2.4　pH对各金属浸出率的影响

图2（c）是在不同pH下铅锌尾矿中各离子的浸出率。由图2(c)可知在pH=5的条件下Pb^{2+}的浸出率只有86.4 %，而在pH=7时，Pb^{2+}的浸出率达到最高，为90.6 %，且Zn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率分别为32.4%、58.7%、2.9%、2.9%。

在浓柠檬酸钠溶液中，铅可以形成几种可溶的络合物，实现Pb^{2+}的浸出[20]：

$$Pb^{2+}+C_6O_7H_5^{3-}\rightarrow Pb(C_6O_7H_5)^{-},\ \lg K=4.44 \quad (3)$$

$$Pb^{2+}+2C_6O_7H_5^{3-}\rightarrow Pb(C_6O_7H_5)_2^{4-},\ \lg K=5.92 \quad (4)$$

$$Pb^{2+}+C_6O_7H_6^{2-}\rightarrow Pb(C_6O_7H_6),\ \lg K=8.30 \quad (5)$$

$$Pb^{2+}+C_6O_7H_7^{-}\rightarrow Pb(C_6O_7H_7)^{+},\ \lg K=11.14 \quad (6)$$

$$Pb^{2+}+2C_6O_7H_5^{3-}+H^{+}\rightarrow PbH(C_6O_7H_5)_2^{3-},\ \lg K=10.61 \quad (7)$$

$$2Pb^{2+}+2C_6O_7H_5^{3-}\rightarrow Pb_2(C_6O_7H_5)_2^{2-},\ \lg K=10.70 \quad (8)$$

$$2Pb^{2+}+2C_6O_7H_5^{3-}+OH^{-}\rightarrow Pb_2(C_6O_7H_5)_2(OH)^{3-},\ \lg K=16.76 \quad (9)$$

$$2Pb^{2+}+2C_6O_7H_5^{3-}+2OH^{-}\rightarrow Pb_2(C_6O_7H_5)_2(OH)_2^{2-},\ \lg K=24.21 \quad (10)$$

图2（d）是柠檬酸各型态微粒的分布系数与溶液pH值的关系，由图2(d)可知pH < 2时，溶液中主要存在形式为$C_6H_8O_7$；当溶液pH > 3左右，溶液中开始出现$C_6O_7H_6^{2-}$；pH > 5时，溶液中开始出

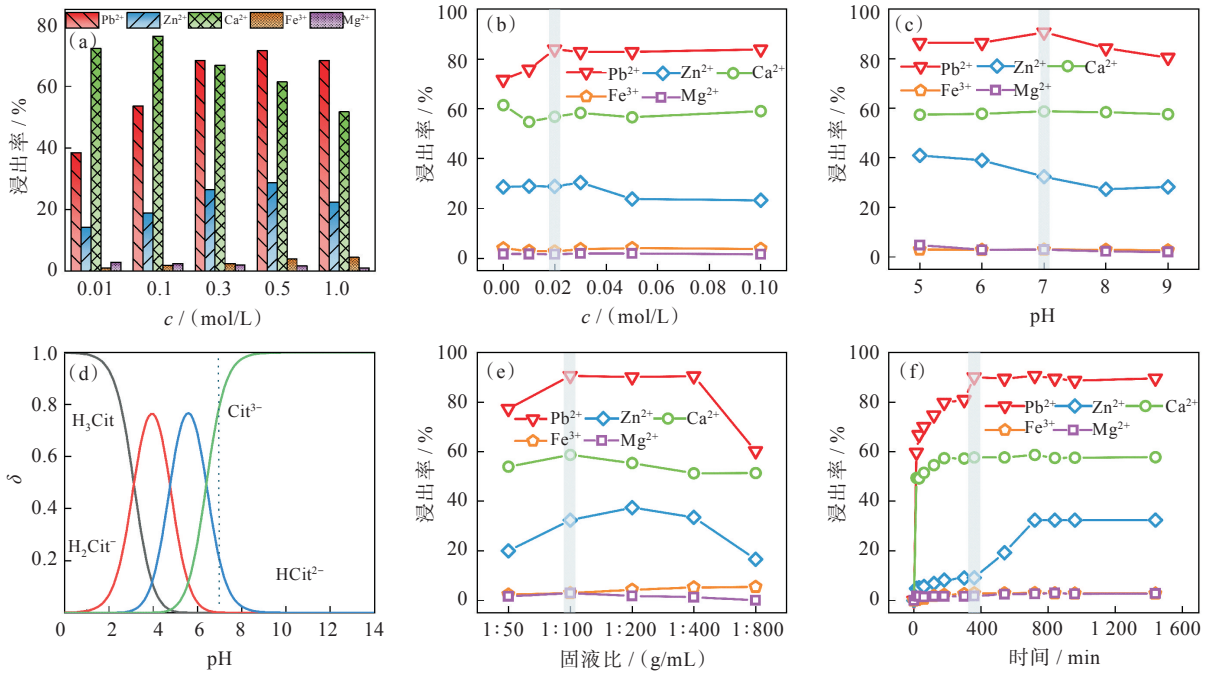


图2 (a)柠檬酸钠浓度、(b)双氧水浓度、(c)pH、(e)固液比、(f)时间对各金属浸出率的影响,(d)柠檬酸的分配系数图

Fig. 2 Effect of (a) sodium citrate concentration, (b) H_2O_2 concentration, (c) pH, (e) solid-liquid ratio and (f) time on the leaching rates of various metals, and (d) distribution coefficients of citrate species

现$C_6O_7H_5^{3-}$。pH=7时,溶液中有两种存在形式,分别为$C_6O_7H_5^{3-}$和$C_6O_7H_6^{2-}$,主要存在形式为$C_6O_7H_5^{3-}$,由式(3)-式(10)可知Pb^{2+}与游离柠檬酸根离子($C_6O_7H_5^{3-}$)的配合作用更强,与$C_6O_7H_6^{2-}$的配合作用较小,所以pH=7时Pb^{2+}的浸出率达到最高;并且在偏碱性的条件下,氢氧化铅沉淀开始生成,所以浸出率开始有下降的趋势。因此,浸出的最佳pH值应该控制在7。

2.5 固液比对各金属浸出率的影响

图2(e)是在不同固液比下铅锌尾矿中各离子的浸出率。由图2(e)可知,当固液比从1∶50(g/mL)减小到1∶100(g/mL)时,Pb^{2+}的浸出率由77.3%上升到90.6%,后趋向平衡,但在固液比减小到1∶800(g/mL)时,Pb^{2+}浸出率急速下降。当固液比为1∶100(g/mL)时,Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率分别为90.6%、32.4%、58.7%、2.9%、2.9%。当固液比减小到1∶800(g/mL)时,溶液中的柠檬酸钠分子的量急剧增多,溶液中分子基团难以与离子的结合,所以浸出率出现不增反降的情况。与此同时,结合经济性考虑,最佳固液比应控制在1∶100(g/mL)。

2.6 时间对金属浸出率的影响

由图2(f)可知,Pb^{2+}、Ca^{2+}几乎都在浸出前30 min浸出率急剧上升,之后呈现缓慢增加趋势,Pb^{2+}在360 min达到最大浸出率,为90.1%,达到平衡状态;Ca^{2+}在180 min达到最大浸出率,为57.3%,达到平衡状态。而Zn^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率在整个浸出过程中随时间变化都相对平稳、浸出速度相对缓慢,Zn^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}分别在720、360、540 min时达到最大浸出率并进入平衡状态,最大浸出率分别为32.4%、2.9%、2.5%。

在浸出过程中,各金属离子的浸出平衡时间不尽相同,在此条件下,控制浸出时间为360 min,可使Pb^{2+}的浸出率达到最大的90.1%,而Zn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率分别为9.1%、57.6%、2.9%、1.7%,达到选择性浸出Pb^{2+}的目的,更有效降低了重金属离子Zn^{2+}、Fe^{3+}的浸出率,减少其对Pb^{2+}后续分离和回收的干扰。所以,将浸出时间控制在360 min。

3 结 论

(1)通过全元素分析得到了铅锌尾矿中的Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的质量含量分别为5.8、12.1、13.4、3.0、4.5 mg/g。

(2)以柠檬酸钠为浸出剂、双氧水为氧化剂选择性浸出铅锌尾矿中的Pb^{2+}。在最佳条件下,柠檬酸钠浓度为0.50 mol/L,双氧水浓度为0.02 mol/L,pH为7,固液比为1∶100(g/mL),浸出反应时间为360 min时,Pb^{2+}的浸出率为90.1%,而Zn^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}的浸出率分别为9.1%、57.6%、2.9%、1.7%。可实现Pb^{2+}的选择性浸出,抑制其他重金属如Zn^{2+}、Fe^{3+}的浸出,为后续分离回收Pb^{2+}降低了难度。

参考文献

[1] 刘晓,张宇,王楠, 等. 我国铅锌矿资源现状及其发展对策研究[J]. 中国矿业, 2015(增刊1): 6-9.

[2] 杨富垒, 周毅, 杨波. 我国铅锌矿尾矿的资源特征及综合利用研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2024, 44(4):1-6.

[3] 陈帮金, 赵晨阳, 瞿广飞, 等. 含重金属尾矿资源化利用研究进展[J]. 有色金属(矿山部分), 2022, 74(2): 116-125.

[4] 刘智振, 谷新建. 尾矿综合利用现状与矿山可持续发展[J]. 矿业工程研究, 2018, 33(1): 34-38.

[5] 肖骏. 盘龙铅锌矿尾矿浮选回收重晶石工业试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(4): 65-67, 71.

[6] 李鑫, 王锦荣, 邓荣东, 等. 我国铅锌尾矿综合利用研究现状及其开发利用意义[J]. 地质与勘探, 2024, 60(4): 724-734.

[7] ZHOU G Y, LI W J, CHEN Y, et al. Study on recovery of lead-zinc tailing ore by electrochemical flotation [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 675/676/677: 1451-1454.

[8] 楚昊, 张覃, 王倩, 等. 贵州某铅锌尾矿化学浸出提锌试验[J]. 现代矿业, 2012, 27(7): 88-89, 97.

[9] 薛真,薛彦辉, 王力. 拜耳法赤泥中铝铁的盐酸浸出过程研究[J]. 矿产综合利用,2018, 39(6):139-143.

[10] 陈燕, 贺文广, 喻璐, 等. 锰尾矿的硝酸浸出行为及浸出产物催化性能研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(5): 551-558.

[11] 王瑞祥, 赵鑫, 李棉, 等. 铜冶炼炉渣浮选尾矿的硫酸浸出及动力学研究[J]. 金属矿山, 2017(12): 189-193.

[12] 蒋伟, 王爱平, 王政, 等. 大洋多金属硫化物浮选尾矿中铜的硫酸浸出[J]. 有色金属工程, 2016(2): 40-43.

[13] 黄涛, 黄自力, 肖硕, 等. 用盐酸从强磁铁尾矿中浸出铁及其动力学研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(1): 13-17.

[14] HUANG K, INOUE K, HARADA H, et al. Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(6): 1422-1427.

[15] 池汝安, 石玉磬, 陈志伟, 等. 盐酸对冶金污泥中铜锌镉铅的浸出工艺优化[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(5): 1-5.

[16] 袁野, 施辉献, 许娜, 等. 刚果(金)某铜钴尾矿加压浸出回收铜钴试验研究[J]. 云南冶金,2023, 52(增刊1): 85-89.

[17] AJIBOYE E A, PANDA P K, ADEBAYO A O, et al. Leaching kinetics of Cu, Ni and Zn from waste silica rich integrated circuits using mild nitric acid [J]. Hydrometallurgy, 2019, 188: 161-168.

[18] 蔡永兵, 邵俐, 范行军, 等. 安徽花山尾矿库溃坝污染农田土壤中As、Sb的释放及垂向迁移特征[J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2479-2489.

[19] ZÁRATE-GUTIÉRREZ R, GREGORIO-VÁZQUEZ L, LAPIDUS G T. Selective leaching of lead from a lead-silver-zinc concentrate with hydrogen peroxide in citrate solutions [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2015, 54(3): 305-309.

[20] ZÁRATE-GUTIÉRREZ R, LAPIDUS G T. Anglesite ($PbSO_4$) leaching in citrate solutions [J]. Hydrometallurgy, 2014, 144: 124-128.

本文编辑:张　瑞