锌窑渣综合回收利用研究现状及展望

李静¹, 牛皓¹, 彭金辉¹, 张世敏¹, 张利波¹, 魏昶¹, 范兴祥², 黄孟阳¹

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650093)

摘要: 锌窑渣含有浸出渣处理后残留的银、金、铜、镓、锗等有价值金属, 是有回收价值的综合利用物料。本文总结了锌窑渣综合回收利用的现状, 介绍了目前锌窑渣处理的几种研究方法, 并指出了采用选矿的方法和微波法处理锌窑渣, 具有节能减排的良好前景。

关键词: 锌窑渣; 鼓风炉熔炼; 选矿; 微波硫化

中图分类号: X758 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2008)06-0044-05

1 前言

我国是有色金属生产和消费大国, 在生产过程中不仅消耗了大量矿产资源, 而且产生了大量固体废弃物, 严重污染了环境。但这些固体废弃物也可以成为可利用的二次资源, 尤其是当前资源已成为限制我国有色金属工业发展的要素之一, 因此开展有色金属工业固体废弃物的综合利用就显得尤为迫切。

锌窑渣是湿法炼锌时的浸出渣再配加 40% ~ 50% 的焦粉, 在回转窑内高温下提取锌、铅等金属后的残余物。由于挥发窑在生产中所配的焦粉未能完

全燃烧, 造成部分焦粉残留在窑渣中, 不回收则会造成能源的损失^[1]; 且锌窑渣富集了锌精矿中的银、金、铜、镓、锗等有价值金属, 是很有价值的资源^[2,3]。

2 锌窑渣处理工艺研究现状

由于锌窑渣的矿相组成复杂, 有价值金属铜、银呈固溶体或网状结构的细粒嵌布, 简易的选矿方法难以分离其中的有价值成分^[4]。上世纪 90 年代, 锌窑渣主要用于铺设路面、作水泥填料、充填或回填采矿形成的采空区等, 大部分尚未得到合理以及妥善的使用^[5], 被堆积在全国各个大小冶炼锌厂, 既占用大片土地资源, 增大生产与管理费用, 又容易造成环境

钒钛, 2006, 27(1): 21 ~ 26.

[6] 宾智勇. 石煤提钒研究进展与五氧化二钒的市场状况

[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 16 ~ 22.

[7] 李晓健. 酸浸 - 萃取工艺在石煤提钒工业中的设计与应用[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(3): 21 ~ 31.

Review on the Development of Vanadium Industry

SUN Zhao-hui

(Panzhihua Iron and Steel Research Institute, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: In terms of the application of vanadium, vanadium resources, extraction technology of vanadium, major products of vanadium and vanadium consumption and so on, the general situation of vanadium industry both home and abroad are introduced. The existing main issues and challenges in vanadium industry are analyzed and the clean and effective production technologies of vanadium oxide, which is greatly valuable to sustainable development of vanadium industry are discussed and the directions of deep and fine - processing of vanadium are also pointed out.

Key words: Vanadium industry; Clean production technology; Sustainable development

收稿日期: 2008-06-02

作者简介: 李静 (1983 -), 女, 硕士研究生, 研究方向为冶金新技术。

污染,浪费社会资源。

以云南省某公司为例,其锌系统每年约产近4万t锌窑渣。2007年以前,由于受锌窑渣综合回收技术的制约,该公司难以解决窑渣堆存场地问题,一直被迫将其送水泥厂作为水泥配料使用,导致每年约有300t铜、1万t铁、2000t锌及10t银等有价值金属资源不能得到有效回收而损失。此外,湖南的某冶炼厂自该厂锌系统投产以来到20世纪90年代初期,据估算堆存窑渣积压有价值金属的价值已超过5亿元^[6];而以常规湿法炼锌工艺生产电解锌的深圳市某公司下属的化工厂,也是由于受锌窑渣综合回收处理技术和锌窑渣堆存场地的制约,一直将其作为水泥配料送水泥厂使用,致使每年约有6t镓、3t锗及7t银等有价值资源不能得到有效回收而损失^[7]。

本论文对目前国内外锌窑渣综合利用技术进行了详细的综述,旨在推动锌窑渣利用技术的发展,从而达到有效利用有价值金属,回收焦炭,避免环境污染的目的。

由于锌窑渣中含有有价值金属元素和焦炭,因此开展锌窑渣综合回收处理技术研究,除能获得较大的经济效益外,还可实现节能减排,促进固体废弃物的综合利用。目前国内外锌窑渣处理工艺主要有:选矿方法、鼓风炉熔炼法、还原硫化法、熔池熔炼法、浸没熔炼法、高温熔炼法、熔融氯化挥发法、微波硫化-浮选联合处理法。

2.1 选矿方法

国内外选矿处理锌窑渣多用联合方法。如前苏联某厂曾对窑渣进行磁选处理,把铜及贵金属富集于磁性部分,用作含铜溶液(如用硫酸浸出氧化铜矿的提出液)的置换剂以代替铁屑;非磁性部分用浮选方法获得煤精矿和铜中矿(含铜4.35%)。两部分产品的金属总回收率为(%):铜87.3,金84.3,银87.6。沈阳冶炼厂则是利用本厂条件,采用搭配处理的方法,即将窑渣筛选分级后分别返回配料和送铜系统、铅系统处理,效果较好,银的回收率达90%~95%。但上述二法均需与其他处理过程相结合才能实现,对窑渣数量巨大且不具备相关条件的厂家就难以采用^[2]。

谢大元^[8]对锌挥发窑渣中银的回收进行了详细的试验研究,找出了最佳的浮-磁-浮全开路试验工艺流程,主要得到了焦炭、银精矿、铁精矿三种产品。试验时,首先对锌窑渣进行磨矿预处理,之后

采用煤油作为捕收剂浮选得到焦炭,浮选尾矿经磁选后得到铁精矿,磁选尾矿再进行磨矿处理后浮选回收银,捕收剂采用的是X-240与丁铵、乙硫氮组合。由于磁选得到的铁精矿含有较高的银,浮选得到的银精矿选别指标较低,因此分别对其进行了处理。磁选得到的铁精矿直接氰化浸出,浸出时间30h,浸出液固比为2:1,经氰化物浸出后银品位明显提高。浮选得到的银精矿需通过焙烧-酸处理-氰化浸出处理,这是由于入浸原料中含有妨碍银浸出的C、Fe、Cu、Pb、Zn等元素。经过焙烧处理后,C被烧掉,铁相可转变为耗氰少的高价氧化铁。焙烧处理后的银精矿添加1%的H₂SO₄,液固比2:1,搅拌4h,使银变为硫酸银、锌变为硫酸锌,然后再用NaCN浸出,最终银的浸出率达87.90%。另外,研究者还发现在氰化浸出的过程中,添加2000g/t的遮蔽剂,浸出效果较好。该方法锌窑渣中的银有了较好的回收,但是工艺流程中的两次浮选所要求的物料粒度不同,都要分别进行磨矿处理,增加了操作工序与成本,除此之外锌窑渣中的铜、铅等有价值金属未得到回收。

株洲某公司^[9]于2002年提出了在不改变窑渣化学性质的条件下,先将窑渣分离成铁剂、银铁矿、焦粉、碳泥等不同产品,然后再分别综合利用的方法。经过试验研究确定了窑渣处理的生产过程:料仓斗的窑渣由振动给料机给料,经破碎后通过磁选皮带机磁选,铁渣中Fe含量高,由铁渣皮带机输送至铁剂仓贮存备用,分选出的焦炭中尚存大量的铁渣,由磁选皮带机进行第二次磁选,所得的铁渣中Fe、C含量都不高,可以外售,分选出的焦炭经振动筛,再分选出粒径>6mm的粗焦末和粒径≤6mm的细焦粉,分选返回挥发窑使用。一级磁选铁渣含铁65.18%,碳2.90%;二级磁选铁渣含铁25.85%,碳8.95%;焦炭中含铁9.35%,碳61.59%。为了进一步分选二级磁选铁渣,2004年8月该厂又投资建成了一条二级湿式球磨-二级湿式磁选铁粉生产线,增设了铁渣球磨装置,强化了铁渣剥离。通过湿式磁选,强化了铁渣分选,分选出碳泥和铁泥,铁泥的Fe含量达65%。当年产出的窑渣当年即处理完,无堆存。产品中,焦粉(含固定碳60%以上)返回挥发窑;铁渣一部分供铅厂回用,一部分外销冶炼厂;碳泥外销砖厂或冶炼厂;铁泥(含Fe65%)最终销往钢铁厂。该工艺只是回收了锌窑渣中的铁和焦炭,未

对锌窑渣中的铜、铅、锌等有价金属的回收进行研究处理。

河南某厂通过磁选和浮选联合处理锌窑渣,所得产品为铁精矿,该工艺已经实现工业化。其工艺流程是:先将锌窑渣破碎筛分,经过两次磁选和浮选粗选后,得到一次铁粗精矿和尾矿,尾矿再进行粗扫得二次铁粗精矿,然后将一次铁粗精矿和二次铁粗精矿混合进行精选,得到产品铁精矿。该工艺只是单一的回收了锌窑渣中的铁,锌窑渣中的铜、铅、锌等其他有价金属均未考虑回收处理。

2.2 鼓风机熔炼法

云南省某公司采用鼓风机对锌窑渣进行熔炼并已经实现工业化。生产时,将锌窑渣配加一定量的焦炭和硫化剂,然后投入鼓风机中进行熔炼,最终得到冰铜、氧化锌烟尘和炉渣三种产品。该流程使锌窑渣中的铜和锌得到了富集和回收。

2.3 还原硫化法

李昌福^[10]针对含镓锗较高的凡口窑渣,提出了还原硫化熔炼金属化冰铜-冰铜选矿提取镓锗铁合金粉的冶炼方案。采用未经过废焦回收的窑渣(内含大量未经反应的焦炭),与硫化剂一起在电炉或鼓风机中进行熔炼。窑渣中的炭用作还原剂,可将部分铁矿物还原为金属铁,并用于捕集镓和锗。窑渣中的锌可进一步挥发,进入烟气收尘装置加以回收。窑渣中原有的和返回的硫化亚铁可用作硫化剂生成铁冰铜。除了捕集铜、铅外,还将金属铁溶解,生成熔化温度较低的金属化冰铜。实验室试验取得了较好的镓锗回收率指标,窑渣中锌和银亦可综合回收。其中,镓选冶回收率为 87%,合金含镓 1900g/t,富集比 4.75 倍;锗选冶回收率为 95%,合金含锗 830~950g/t,富集比 4.15~4.75 倍。

还原熔炼时,加入并控制适量的硫化剂,可将还原产物的熔化温度降低。与直接炼铁相比,熔炼最高温度可从 1600℃ 降至 1250~1300℃,能耗将有所减少,产物排放困难及炉衬强烈腐蚀等问题都可得以改善。金属化冰铜经选矿分离后,除尾矿作为硫化剂返回熔炼外,其余可作为银精矿另行处理。而合金粉经电解分离成纯铁和富镓、锗、银阳极泥后,再从阳极泥中提取有价金属。

该工艺电解的纯铁有一定的增值,可以抵消一部分成本,有较好的可行性。但需要考虑的是,当选用黄铁矿作为硫化剂时必须考虑电炉烟气二氧化硫

的回收问题。

2.4 强化熔炼法

强化熔炼法主要是指在锌窑渣中加入燃料或熔剂等物质在一定的气氛下进行强化熔炼。目前处理锌窑渣的强化熔炼法主要有三种形式:熔池熔炼法、浸没熔炼法和高温熔炼法。

熔池熔炼法是在前苏联和澳大利亚发展起来的,具有强化、节能、操作灵活简便、能综合回收有价金属等诸多优点。周洪武^[2]等在氧化的气氛下采用熔池熔炼法从锌窑渣中提取银,取得了较好的小试实验结果,银的回收率超过了 90%,同时部分其他有价金属得到有效回收,但其稀散金属挥发率不高,仅为 40% 左右。其工艺条件是:在 1200℃ 的温度下,在氧化气氛中,加入捕收剂及熔剂于熔池中熔化锌窑渣,熔炼过程中可消除金属铁相,使被禁锢的银、铜等解析出来,最后再加捕收剂捕集。其加入的熔剂能减少熔渣氧化的敏感程度,使用的捕收剂能将锌窑渣中的银大部分富集于铋或粗铅中,从而提高银的直收率。但随着返炉次数增加,银回收率降低,铜品位未明显提高,并存在后续处理和二氧化硫污染问题。

浸没熔炼法是由株洲冶炼厂、北京有色金属研究总院和澳大利亚澳冶公司联合开发的、用来处理锌浸出渣和窑渣的一种方法^[6]。它是通过垂直插入的喷枪向熔池的渣中直接喷入空气或富氧空气、燃料、粉状物和熔剂,强烈地搅拌熔体,在熔体内发生各种冶金反应过程的一种技术。浸没熔炼的另一个特点是原料适应性强,块料、粉料和湿料均可直接加入,物料无需任何预处理过程。研究者先后进行了小试和公斤级试验,试验最终产物为三相:渣、烟尘、金属相(冰铜)。试验结果为:银入烟尘和冰铜中的回收率为 71.6%~95.28%;铅、锌、镉、锗的挥发率分别为:Pb78.8%~90.83%;Zn52.1%~91.57%;In63.63%~83.80%;Ce70%。砷约 80% 进入烟尘,镓绝大部分留渣中。按渣计:镉回收率达 80%。此法优点:一是由于喷枪的原因使得冶炼条件得到了强化;二是原料适应性强并且浸没熔炼的设备比较简单。但其经济效益问题需要通过半工业试验证实,并可能存在砷、硫的污染与治理等问题。

有文献^[11]采用了高温熔炼法对锌窑渣中有价金属的回收进行了深入的试验研究。高温熔炼时加入一种复合添加剂,并采用冶金行业常规的高温炉

对锌窑渣进行熔炼,得到了金属相、烟尘相和渣相。金属相富集了铜和铁元素,并可以分层得到金属铜和金属铁;烟尘中则富集了铅、锌等元素,可以通过回收烟尘获得铅、锌;渣相中则富集了硅、钙等元素,是良好的水泥材料。该工艺实现了锌窑渣有价元素铜、铁、锌和铅的高效分离和富集,所有产物全部得到综合利用。

2.5 熔融氯化挥发法

刘志宏等^[12]采用熔融氯化挥发工艺综合回收凡口窑渣中的有价元素,考察了反应时间和氯化剂种类对有价金属挥发率的影响。其工艺过程为:将窑渣和预定用量的氯化剂混合,添加一定量的炭作还原剂,取混合料的2/3置于坩埚后入炉,并在料上部设置一通气刚玉管,加热至一定温度后开始给人氧气用以脱碳,待料在给定温度下熔化后,将刚玉管插入熔体之中使熔体处于激烈搅动状态,同时把另外1/3的混合料逐渐加入,待烟气流显著降低,即完成氯化挥发作业。试验结果表明:控制反应时间>30min,以氯化钠作氯化剂,锗和铅的挥发率在90%以上,银挥发率超过80%,锌和铜的挥发率为60%~70%。该工艺具有自热、烟尘中有价元素富集比高等优点,但锌和铜的挥发率偏低,镓的挥发指标也不理想。

由于镓的沸点较高, Ga_2O_3 的蒸汽压在2000℃时仍偏小,因此在火法炼锌时,镓主要残留在炉渣中^[13],有时镓的含量达千分之几^[14]。有文献^[15]报道,可采用高温氯化挥发法对镓进行回收。这是因为镓的氯化物的沸点相对较低,在1000~1200℃下,加入工业NaCl或CaCl₂,镓都会以氯化物的形式挥发进入烟尘,而CaO-SiO₂-FeO渣系等主要成分不会被挥发,从而镓等有价元素被富集。试验证明:在1000~1200℃下,加入工业NaCl或CaCl₂,吹空气30min,镓的挥发率大于90%,镓的富集倍数在50~100倍。但这类工艺存在一个主要问题,即氯化挥发在工业生产时对设备的腐蚀较大。

2.6 微波硫化-浮选联合处理法

锌窑渣还有部分未反应完的焦炭,有研究者^[16]对微波场中不同配碳量锌窑渣吸波特性进行了研究。此外,还有文献^[17]采用了微波硫化-浮选工艺对锌窑渣中有价金属的回收进行了详细的试验研究。试验时,首先在300~500℃温度下对加入硫的锌窑渣进行微波硫化处理,然后采用浮选的方式分

离硫化后锌窑渣中的有价金属元素,最终获得铜铅混合精矿、锌精矿和铁精矿。该方法以低温微波硫化锌窑渣,可降低添加剂硫的挥发造成的环境污染;同时具有微波硫化锌窑渣的还原气氛:由于锌窑渣含有一定的还原剂炭,并且炭优先和体系中的氧结合,阻碍了添加剂S和氧结合,进一步防止硫污染环境;此外,添加剂硫在微波的作用下,提高了锌窑渣矿物表面的活性,使得硫化后的矿物较原来的氧化矿易于浮选分离。此工艺改变了矿物表面的活性,降低了能耗,具有浮选性能好、对环境友好等优点。

3 展 望

我国的矿产资源综合利用,是近年来研究的重点方向之一,从锌窑渣中回收有价金属元素,是矿产资源的二次利用,有不可低估的战略意义。随着我国冶锌工业的发展,产生的锌窑渣不断增加,上世纪末多数以废弃物的形式露天堆放或外售。在锌窑渣中的Zn、Pb、Cu等有色金属进入水体或土壤后,对环境产生严重的污染,不仅直接影响水生动植物的生存环境,而且通过食物链的作用,直接或间接影响到人类的生活。因此,从锌窑渣中综合回收Zn、Pb、Cu、Fe等有价金属元素,不仅可以改善生活环境的质量,保障人民的身体健康;还有利于充分利用矿产资源;提高企业生产的科技含量,降低生产成本。

近年来,国内的研究机构及冶金冶炼厂对于锌窑渣中的有价金属元素的回收利用进行了一定的研究,但是普遍存在着锌窑渣中有价金属回收单一,有的还存在烟气污染等问题。因此,寻求一种能使锌窑渣中有价元素铜、铁、锌和铅高效分离和富集,得到综合利用,实现锌窑渣环境友好、无害化处理的方法尤为迫切。

采用选矿的方法处理锌窑渣的工艺具有环境友好和节能减排的重要现实意义,在今后锌窑渣的处理研究中应当加以重视。

从窑渣成分来看,富含焦炭和部分金属铁,这两种成分都是良好的吸波物质,有研究^[18]对金属氧化物的微波加热碳热工业应用的经济价值进行了分析,认为微波法可比传统法的成本降低15%~50%。可见微波法处理锌窑渣,具有节能减排的良好前景。

总之,要合理处理窑渣,需要对设备与熔炼技术

进行深入研究,以达到降低能耗与回收有价值资源的目的;还要因地制宜,和本土的设备结合在一起,发挥本土的设备优势和工艺路线。

参考文献:

[1]王伟光. 锌渣综合利用的研究与应用[J]. 矿冶,1996,5(1):74~80.

[2]周洪武,徐子平. 熔池熔炼法从窑渣中回收银[J]. 有色金属(冶炼部分),1991(6):18~20.

[3]温炜. 富集锌窑渣中 Cu、Ag、Ge、Ga 试验方案探讨[J]. 株冶科技,1989,17(2):30~40.

[4]傅作健. 湿法炼锌挥发窑渣处理方法讨论[J]. 有色金属(冶炼部分),1988(1):41~46.

[5]卢安贤,黎文献,谢佑卿,等. 锌挥发窑渣在玻璃工业中的应用[J]. 中国有色金属学报,1994,4(3):48~51.

[6]陈炳炎. 简述我厂锌挥发窑渣的浸没熔炼技术处理[J]. 株冶科技,1993,21(4):60~66.

[7]张登凯. 锌挥发窑渣综合利用研究[D]. 中南大学,2004.

[8]谢大元. 锌挥发窑渣选银试验研究[D]. 中南大学,2004.

[9]王辉. 锌挥发窑渣物理分选回收工艺研究[J]. 稀有金

属与硬质合金,2007,35(1):31~35.

[10]李昌福. 凡口窑渣冶炼工艺试验研究[J]. 矿冶,2002,11(3):56~59.

[11]魏昶,黄孟阳,彭金辉,等. 一种从锌窑渣中回收有价值元素的方法[P]. 200710066220.4.

[12]刘志宏,文剑,李玉虎,等. 熔融氯化挥发工艺处理凡口窑渣综合回收有价值金属的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2005(3):14~15.

[13]张大维,杨邵文,杨卉,等. 刚玉渣回收镓、铁和铝的实验研究[J]. 矿产综合利用,1999(3):14~17.

[14]何良惠,HwaYoungLee. 从锌渣中回收镓的方法[J]. 四川有色金属,1994(4):14~18.

[15]李裕后. 从烟化炉渣中回收镓的研究概况[J]. 有色矿冶,2004,20(5):26~28.

[16]牛皓,彭金辉,魏昶,等. 微波场中不同配碳量锌窑渣吸波特性的研究[J]. 四川大学学报(工程科学版),2007,39(6):1~6.

[17]彭金辉,黄孟阳,李静,等. 一种硫化-浮选联合处理锌窑渣的方法[P]. 200710066221.9.

[18]佟志芳,毕诗文,杨毅宏. 微波加热在冶金领域中应用研究现状[J]. 材料与冶金学报,2004,3(2):117~120.

Present Situation and Prospect about
Comprehensive Utilization of Zinc Kiln Slags

LI Jing¹, NIU Hao¹, PENG Jin-hui¹, ZHANG Shi-min¹,
ZHANG Li-bo¹, WEI Chang¹, FAN Xing-Xiang², HUANG Meng-yang¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China;
2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Zinc kiln slag contained some valuable and recoverable metals, such as silver, gold, gallium, germanium, etc. it is a kind of valuable material. The present situation of comprehensive recovery and utilization of zinc kiln slag is discussed and several methods that can be used for treating zinc kiln slag are briefly introduced in this paper. Research results indicated that some mineral processing methods and microwave treatment - sulfurization method can be effectively used for treating many kinds of zinc kiln slags and have good prospects in energy - saving and emission - reduction and keeping sustainable development of metallurgical industry.

Key words: Zinc kiln slag; Blast furnace smelting; Mineral processing; Microwave - sulfurization

(上接封三)

某地废弃炉渣中有价元素的回收利用 (4.30)

白云鄂博稀土浮选尾矿选铁试验研究 (4.34)

某堆存尾矿浮选金的试验研究 (4.38)

氧化-还原焙烧工艺综合处理二次硫铁尾矿 (4.41)

某浮磷尾矿综合回收铁铁矿试验研究 (5.38)

脱石膏膏配制胶结材和混凝土的研究 (5.43)

某多金属矿尾矿废水处理的试验研究 (4.45)

矿业经济与管理

对我国矿产资源可持续发展的几点思考 (2.45)

静脉矿业理论及其评价指标体系的应用 (5.47)

设备研制

超声复合力场磁选机的研制 (1.47)

矿业环境